N° d'ordre :

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir le titre de Docteur de Spécialité

de CHIMIE et ELECTROCHIMIE MINERALES

par

Edmond SCHOULER

Applications du tracé des diagrammes d'admittance complexe en électrochimie des solides - Cas de la cellule $O_2, Me / (ZrO_2)_{0,91} (Y_2O_3)_{0,09} / Me, O_2$

soutenue le 29 juin 1972 devant la commission d'examen

M.	J.	BESSON	Président
M.	C.	DEPORTES	Examinateurs
Mme	J.	DUPUY	
M.	M.	KLEITZ	

N° d'ordre :

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir le titre de Docteur de Spécialité

de CHIMIE et ELECTROCHIMIE MINERALES

par

Edmond SCHOULER

Applications du tracé des diagrammes d'admittance complexe en électrochimie des solides – Cas de la cellule $O_2, Me / (ZrO_2)_{0,91}(Y_2O_3)_{0,09} / Me, O_2$

soutenue le 29 juin 1972 devant la commission d'examen

M.	J.	BESSON	Président
M.	C.	DEPORTES	Examinateurs
Mme	J.	DUPUY	
M.	M.	KLEITZ	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

L I S T E des P R O F E S S E U R S

----oOo----

PRESIDENT : Monsieur Michel SOUTIF

VICE-PRESIDENT : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie-Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique

MM.	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique

MM.	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane Marie	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN JOseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique

MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive

MM.	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeanine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mlle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean-Claude	Chimie générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	SIDNEY STUARD	Mathématiques Pures
	YACOUB Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie.

A mon père,

A ma famille,

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'ELECTROCHIMIE et d'ELECTROMETALLURGIE de GRENOBLE.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur BESSON, alors Directeur de l'Ecole, pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son Laboratoire et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce Jury.

Je remercie sincèrement Monsieur le Professeur DEPORTES pour la confiance qu'il m'a témoignée et pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer jusque dans la rédaction du présent mémoire.

Je suis très reconnaissant à Madame DUPUY pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant de participer à ce Jury.

Que Monsieur KLEITZ soit tout particulièrement remercié ici pour l'enthousiasme avec lequel il a dirigé ce travail. Il a su l'animer par de très nombreux encouragements et conseils fructueux. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Je n'oublierai pas tous mes camarades techniciens et chercheurs de l'Ecole, et plus particulièrement mes camarades de Laboratoire (Mme A. RAJON, Melle VANBAELINGHEM, MM. M. ARMAND, E. AZENDEGBE, M. BONNAT, M. DESSARTS, M. DUCLOT, P. FABRY, M. GAUTHIER, G. GIROUD, A. HAMMOU, M. HENAULT, A. PELLOUX, D. RAVAINE, G. ROCHAT, H. SEINERA, J.L. SOUQUET, F. TASSET, G. VITTER) qui ont su créer une atmosphère de sympathie et une efficace collaboration.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL 4

1.1 - CHOIX DU MONTAGE A DEUX ELECTRODES SYMETRIQUES 4

1.2 - PREPARATION DES ELECTROLYTES 7

1.2.1 - Pureté des échantillons 7
1.2.2 - Méthode de préparation des échantillons frittés. 10
1.2.3 - Préparation des monocristaux 12

1.3 - PREPARATION DES ELECTRODES 12

1.4 - MONTAGE EXPERIMENTAL 14

1.4.1 - Cellule de mesure 14
1.4.2 - Four d'expérimentation et régulation 15
1.4.3 - Circuit de gaz 15
1.4.4 - Circuit de mesure électrique 16

CHAPITRE II

ETUDE DE LA METHODE, PREMIERS RESULTATS 18

2.1 - COMPARAISON DES DIAGRAMMES DE COLE ET COLE ET DES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE COMPLEXE 18

2.1.1 - Diagramme de COLE et COLE 18
2.1.2 - Représentation en impédance ou admittance 20

Pages

2.1.3 - Etude critique de la représentationchoisie 21

2.2 - CARACTERISTIQUES GENERALES DU DIAGRAMME D'ADMITTANCE COMPLEXE CORRESPONDANT A UNE CELLULE A OXYDE ELECTROLYTE SOLIDE 24

2.2.1 - Existence de trois arcs de cercle 25

2.2.2 - Identification des phénomènes physiques (polarisation diélectrique, conductivité électrique) et électrochimiques (polarisation d'électrode) correspondant à chaque arc de cercle obtenu 28

CHAPITRE III

RESULTATS CONCERNANT LA REACTION D'ELECTRODE (CERCLE I) 29

3.1 - GENERALITES 29

3.2 - ELECTRODES D'ARGENT 31

3.2.1 - Absence de surtension sous forte pression d'oxygène 31

3.2.2 - Etude en fonction de la pression d'oxygène 32

3.2.3 - Etude en fonction de la température 33

3.2.4 - Surtension des électrodes d'argent en présence de mélanges $CO-CO_2$ 33

3.2.5 - Discussion des résultats 33

3.3 - ELECTRODES DE PLATINE 34

3.3.1 - Evolution du point A en fonction de P_{O_2} 34

3.3.2 - Variation de R_n et C_{el} avec la température 38

3.3.3 - Surtension des électrodes de platine en présence de mélanges $CO-CO_2$ 38

3.4 - DISCUSSION GENERALE 39

Pages

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA POLARISATION DE L'ELECTROLYTE 42

INTRODUCTION 42

4.1 - CHOIX D'UN CIRCUIT EQUIVALENT (CERCLE II) 42

4.2 - CONFIRMATION DE L'EXISTENCE D'UNE PHASE INTERMEDIAIRE PRECIPITEE AUX JOINTS DE GRAINS 46

4.3 - VIEILLISSEMENT DES ECHANTILLONS Z S Y 47

4.4 - PROPRIETES DU CERCLE III 49

4.5 - APPLICATION : MESURE DE LA CONDUCTIVITE DES ELECTROLYTES SOLIDES 51

ANNEXE : CIRCUIT EQUIVALENT DE LA CELLULE 55

CONCLUSION 57

BIBLIOGRAPHIE 60

INTRODUCTION

Depuis les premiers travaux de NERNST mettant en évidence la nature ionique de la conductivité dans les solutions solides à base de dioxyde de zirconium (1) (2), de nombreuses expériences ont montré le comportement non ohmique de ces matériaux, et de matériaux similaires (3) (4) (5).

D'une façon générale, en électrochimie des solides les effets capacitifs observés dans les cellules à électrolytes solides sont attribués soit à des propriétés diélectriques de l'électrolyte proprement dit, soit au blocage des porteurs de charges aux électrodes. Le blocage des porteurs de charges a été étudié principalement, en comparant aux résultats des calculs théoriques les courbes de réponse transitoires et les variations des capacités et des résistances des cellules étudiées en fonction de la fréquence (6 à 14). L'étude du comportement diélectrique a surtout porté sur les propriétés des dipôles résultant de l'association de deux défauts dans les électrolytes solides (15 à 18). La technique habituellement utilisée consiste à mesurer la variation de l'angle de perte diélectrique en fonction de la température, de la fréquence, et de la concentration en impuretés introduites dans l'électrolyte solide.

L'étude analytique du comportement en fréquence de diverses cellules a, par ailleurs, montré depuis de nombreuses années, l'intérêt du choix d'un mode de représentation approprié de l'impédance complexe des cellules étudiées. K.S. COLE et R.H. COLE (19) (20) ont pu dégager une loi générale traduisant le comportement diélectrique de très nombreux matériaux.

En électrochimie aqueuse, il a été montré (21 à 28), qu'à l'aide d'un choix convenable de la représentation de cette impédance complexe, il était possible de mesurer séparément les paramètres des divers mécanismes réactionnels correspondant au passage du courant électrique. BAUERLE (29) le premier, a proposé d'étendre cette technique à l'électrochimie des solides ; technique reprise également par PERFIL'EV (30).

La conclusion la plus importante de l'étude de BAUERLE concerne précisément la possibilité de séparer, au niveau des mesures, l'étude de l'électrolyte solide proprement dit et celle des électrodes. La courbe de réponse d'une cellule du type :

$$(O_2),\ Pt\ /\ \text{Oxyde Electrolyte Solide}\ /\ Pt,\ (O_2)$$

est constituée d'une succession d'arcs de cercle distincts que l'on peut attribuer respectivement aux électrodes et à l'électrolyte. La méthode permet donc en particulier d'étudier le comportement transitoire de l'électrode en éliminant toute influence du comportement diélectrique de l'électrolyte. Cela n'avait pas semblé possible dans les cellules à électrode ponctuelle précédemment utilisées (31). Cette méthode permet également de préciser les conditions optimales de mesure de la résistance de l'électrolyte.

Nous nous sommes proposés ici de reprendre les expériences de BAUERLE et de PERFIL'EV, afin de maîtriser cette technique qui semble particulièrement intéressante. Par ailleurs, il nous est apparu nécessaire d'éclaircir un point de discordance entre ces deux auteurs ; BAUERLE met en évidence deux phénomènes distincts (deux arcs de cercle) et PERFIL'EV, trois. Les mesures ont été effectuées dans une plus large gamme de température et de pressions d'oxygène. Pour confirmer les résultats obtenus précédemment, nous avons également fait varier divers paramètres, tels que la nature du métal constituant l'électrode

et la texture de l'électrolyte solide ; il nous a été possible en particulier d'effectuer des mesures sur un échantillon monocristallin.

Dans un premier chapitre, nous décrirons le montage expérimental et la méthode de mesure utilisés. Le second chapitre sera plus particulièrement consacré à l'étude critique des divers modes de représentation de l'impédance complexe de la cellule étudiée. Une première série de résultats expérimentaux nous permettra de faire la synthèse des interprétations proposées par BAUERLE et PERFIL'EV.

Quelques premiers résultats concernant les surtensions d'électrodes Pt/O_2 et Ag/O_2 seront présentés dans le troisième chapitre.

Le dernier chapitre traitera de la mesure de la résistivité des oxydes électrolytes solides et de divers phénomènes parasites que nous avons pu mettre en évidence.

CHAPITRE I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

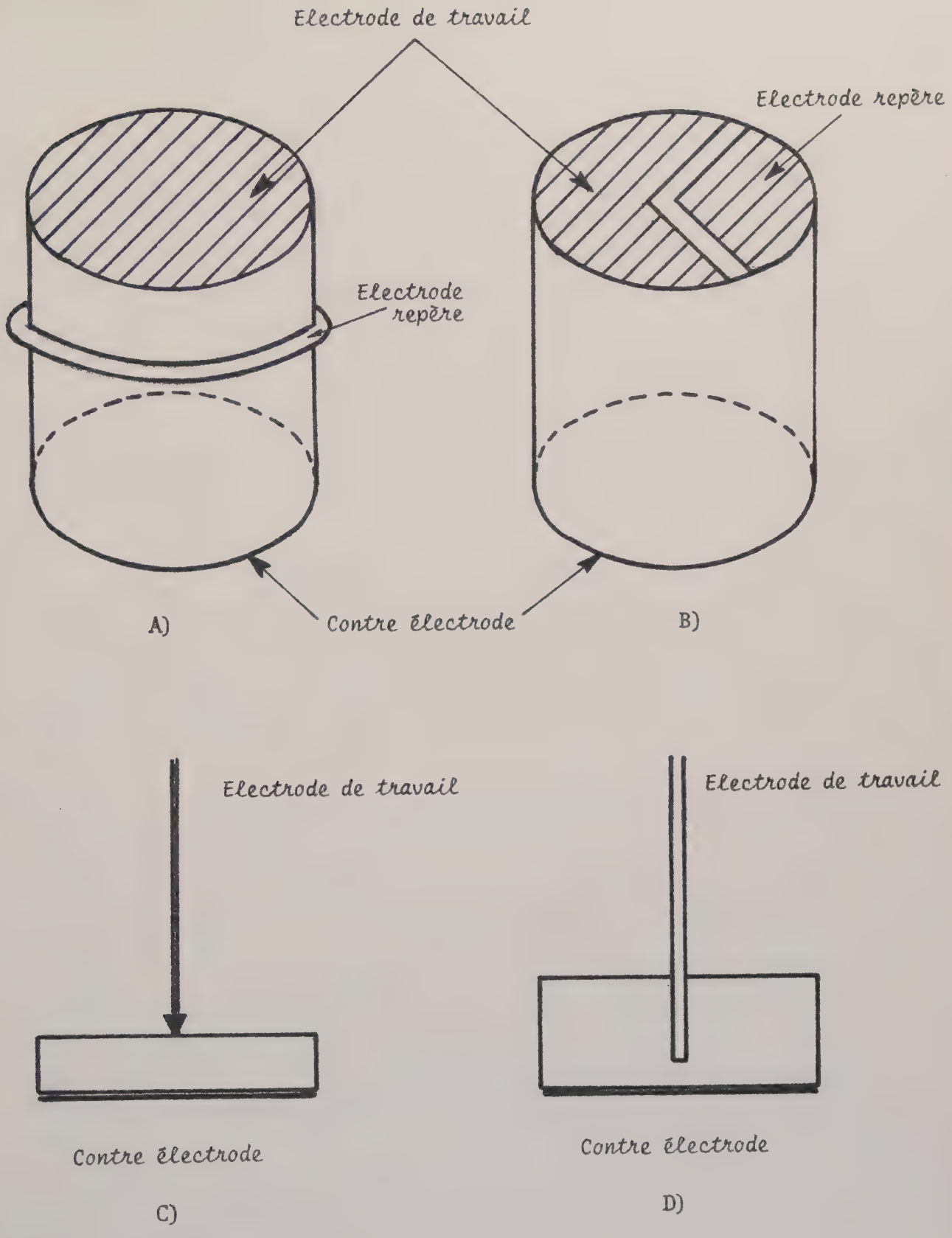
I.1 - CHOIX DU MONTAGE A DEUX ELECTRODES SYMETRIQUES

L'étude des surtensions d'électrodes en électrochimie des solides est habituellement effectuée sur des cellules du type :

"électrode de travail / électrolyte / contre électrode"

Pour éliminer la surtension de l'électrode de travail de la surtension totale que l'on mesure aux bornes de la chaîne, deux montages distincts ont été jusqu'alors utilisés.

L'adjonction d'une troisième électrode permet d'effectuer la mesure de la surtension de l'électrode de travail par rapport à une électrode repère non polarisée. Cette méthode a été en particulier proposée par TAKAHASHI (32) et par l'équipe du Professeur KARPACHEV (33) (34) (35). Ce type de montage est décrit sur la figure Ia et Ib. La cellule utilisée par TAKAHASHI est constituée d'un échantillon sous forme de disque ; l'électrode de travail et la contre électrode sont réalisées par métallisation des deux faces de ce disque, et l'électrode repère est constituée par un fil serré sur l'électrolyte comme il est indiqué sur la figure. La cellule utilisée par KARPACHEV et coll. est constituée d'une manière légèrement différente. Dans ce montage une fraction de l'électrode de travail est isolée électriquement, comme il est indiqué sur la figure Ib, et constitue cette méthode repère.



Différents types de montages expérimentaux :
Montages utilisés par A) TAKAHASHI, B) et D) KARPACHEV, C) KLEITZ.

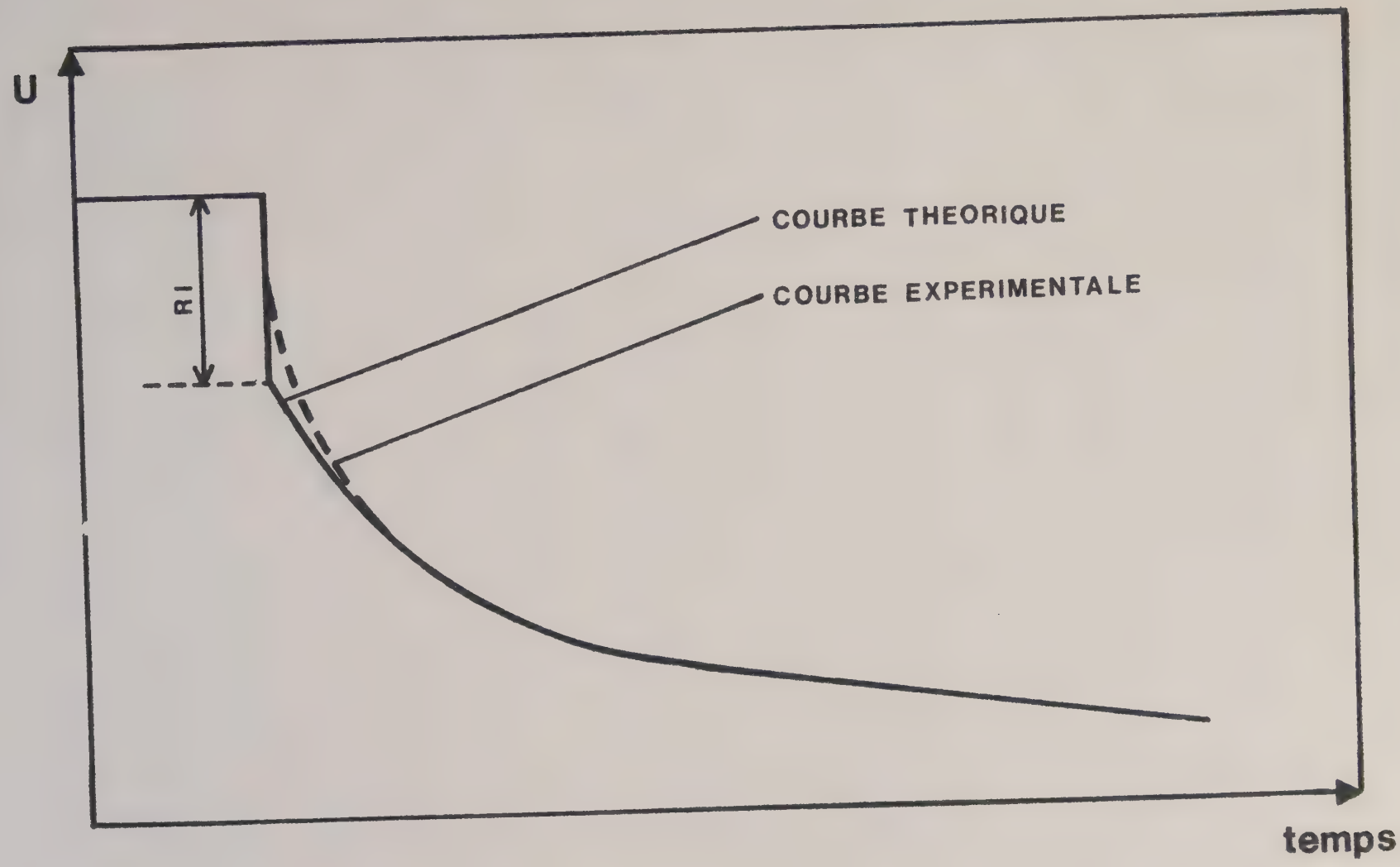
fig. 1

Une deuxième possibilité consiste à choisir une électrode de travail géométriquement beaucoup plus petite que la contre électrode. Les deux principaux montages expérimentaux utilisent une électrode ponctuelle (31), figure Ic, ou un fil cofritté suivant l'axe d'un échantillon de forme cylindrique (36) (37) comme il est indiqué sur la figure Id. Dans le cas de l'électrode ponctuelle, la cellule a encore été améliorée en séparant les atmosphères qui environnent l'électrode ponctuelle et la contre électrode, et en maintenant en contact avec la contre électrode une atmosphère riche en espèce électroactive ce qui permet de réduire encore la surtension à la contre électrode (31 à 38).

L'utilisation de tous ces montages conduit à la mesure d'une différence de potentiel qui est la somme de deux termes : la surtension de l'électrode de travail et la chute ohmique dans l'électrolyte séparant l'électrode de travail de l'électrode par rapport à laquelle la mesure est effectuée.

La mesure de la chute ohmique est généralement obtenue par la technique de l'interruption du courant de mesure (33) (34). A l'ouverture du circuit la chute instantanée de tension est supposée représenter le terme RI (figure 2). En fait des mesures précises faites à l'oscillographe montrent que même à l'échelle de la microseconde cette chute de tension ne constitue qu'exceptionnellement une discontinuité franche (figure 2). Certaines des constantes de temps de la polarisation globale mesurée sont de l'ordre de la microseconde. Les résultats qui seront exposés dans les chapitres suivants confirment parfaitement ce résultat. Cette technique de mesure est donc souvent sujette à caution.

Nous proposons ici d'utiliser une cellule symétrique du point de vue géométrique et du point de vue de son comportement électrochimique, (même pression partielle d'oxygène aux deux électrodes).



Détermination de la chute ohmique d'une cellule, à l'oscillographe, par la technique de l'interruption du courant de mesure.

fig. 2

Elle est simplement constituée d'un disque ou d'un parallèlépipède d'électrolyte dont les deux bases sont métallisées et constituent les électrodes.

Dans le cas général la différence de potentiel mesurée entre deux électrodes est de la forme

$$U_{(i)} = RI + |\eta_{a(i)}| + |\eta_{c(i)}|$$

Pour maintenir un comportement électrochimique symétrique sur les deux électrodes, il est nécessaire que la courbe de surtension soit pratiquement confondue avec sa tangente à l'origine dans les conditions de mesure. Ceci suppose que l'électrode est réversible et que les densités de courant sont faibles. Si l'on se réfère aux résultats expérimentaux déjà publiés (31), on peut affirmer que dans tout le domaine étudié la réversibilité est bien vérifiée ; la deuxième condition est elle aussi habituellement vérifiée.

Nous pouvons alors écrire

$$|\eta_{a(i)}| = |\eta_{c(i)}| = \eta$$

d'où

$$U_i = RI + 2\eta$$

Nous étudierons à l'aide d'une telle cellule, l'ensemble des phénomènes de surtension des électrodes et des polarisations apparaissant dans l'électrolyte. Ce montage a l'avantage d'être particulièrement simple à réaliser, et d'avoir une géométrie bien définie. La mesure des facteurs géométriques et de la résistance R permettra de déterminer avec précision la conductivité σ, de même que la résistance de surtension par unité de surface.

I.2 - PREPARATION DES ELECTROLYTES

La préparation des électrolytes a été effectuée dans l'atelier de céramique de notre laboratoire sous la direction de G. VITTER.

I.2.1 - Pureté des échantillons

Les poudres utilisées pour l'élaboration de nos échantillons ont été fournies par les Sociétés suivantes.

ZrO_2 - ZIRCOA et NOBEL BOZEL pour la fabrication des échantillons frittés
- UGINE KUHLMAN pour la fabrication de monocristaux

Y_2O_3 - PECHINEY

Le tableau I donne pour les différents produits utilisés, les résultats d'une analyse spectrographique qualitative donnant les principales impuretés décelées *. Ces analyses ne sont que qualitatives. N'ayant pas d'étalons à notre disposition, nous n'avons pu effectuer un dosage quantitatif des impuretés présentes dans nos échantillons. Néanmoins ces analyses nous ont permis de comparer les différents échantillons étudiés.

* Cette analyse a été effectuée sur un spectrographe d'émission JOBIN et YVON Z 3, par Mme VIVARAT.

TABLEAU I

Impuretés	Limite de détection (ppm)	ZrO_2 ZIRCOA	ZrO_2 NOBEL BOZEL	ZrO_2 UGINE KUHLMAN	Y_2O_3 PECHINEY
Fe	5	f^+	f^+	f^-	f
Si	5	m	f	m	f^+
P	100	m	ff	m	-
Mn	1	f	f^-	m	-
Pb	5	0	0	0	-
Hf	20	0	0	0	-
Al	5	f	fff	f	-
Ti	10	0	0	0	-
Mg	1	f^+	f	F	ff

Les symboles utilisés correspondent à l'intensité des pics d'émission des impuretés présentes. Le symbole fff correspond à la limite de détection, les autres symboles correspondent à des taux d'impuretés variant dans l'ordre suivant :

$fff < ff < f^- < f < f^+ < m^- < m < m^+ < F.$

Le tableau II donne les résultats de l'analyse spectrographique des échantillons frittés et du monocristal que nous avons étudiés.

TABLEAU II

Impuretés	Limite de détection (ppm)	Echantillon fritté ZSY 1 (NOBEL BOZEL)	Echantillon fritté ZSY 2 (ZIRCOA)	Monocristal ZSY 3 (UGINE KUHLMAN)
Fe	5	f	m	fff
Si	5	m^-	m	ff
Mn	1	f	f	ff
Hf	20	ff	f	ff
Al	5	ff	ff	0
Mg	1	F	F	m^+
B		fff	ff	fff

Nous désignerons dans ce qui suit les échantillons de Zircone Stabilisée à l'Yttrium que nous avons étudié, par les symboles ZSY 1, ZSY 2, ZSY 3.

L'étude aux rayons X * a donné pour paramètre des différents échantillons les valeurs indiquées sur le tableau III.

* Cette analyse a été effectuée au service de radiocristallographie par Monsieur CAILLET.

TABLEAU III

Echantillon	Diagramme de poudre	Diffractogramme sur une face plane de l'échantillon
ZSY 1	a = 5,141 Å	a = 5,140 Å
ZSY 2	a = 5,127 Å	a = 5,122 Å
ZSY 3	a = 5,148 Å	-

I.2.2 - Méthode de préparation des échantillons frittés

Les poudres d'oxydes purs sont mélangées dans des proportions convenables par cobroyage humide. Il est tenu compte dans ces proportions, des pertes au feu des oxydes utilisés. Les compositions finales étant :

$$ZrO_2\ (0,91) : Y_2O_3\ (0,09)$$

Le mélange obtenu est mis en forme par pressage à froid (1 tonne/cm^2) dans un moule métallique cylindrique à double effet (diamètre 25 mm).

Les échantillons sont frittés à 1850°C dans un four propane-air dont l'atmosphère est maintenue oxydante afin d'éviter d'éventuelles réductions des espèces constituant l'oxyde électrolyte solide. Les variations de température au cours du frittage sont résumées dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Montée en température	Palier	Descente en température
150°/Heure jusqu'à 1600°C	2 Heures	50°/Heure de 1850°C à 1800°C 100°/Heure de 1800°C à 900°C
50°/Heure de 1650°C à 1850°C	à 1850°C	libre | < 100°/Heure | en dessous de 900°C

La densité des échantillons est habituellement de l'ordre de 95 % de la densité théorique. Un échantillon de plus grande porosité a également été préparé (cf. § 4).

Les échantillons utilisés se présentent sous forme de cylindres ou de parallélépipèdes dont le parallélisme des faces est obtenu par rectification (rectifieuse plane L I P, utilisant une meule diamantée), et est précis à approximativement 1/100 mm.

Les dimensions des échantillons frittés cylindriques utilisés sont :

ZSY 1 $\varnothing$ = 9,89 mm $\pm$ 0,02 mm
h = 8,50 mm $\pm$ 0,02 mm

ZSY 2 $\varnothing$ = 9,94 mm $\pm$ 0,02 mm
h = 8,38 mm $\pm$ 0,02 mm

I.2.3 - *Préparation des monocristaux*

Des monocristaux de zircone yttriée ($ZrO_{2\,(0,90)}$ $Y_2O_{3\,(0,10)}$) ont été préparés dans le laboratoire par G. GIROUD et G. VITTER. Ces monocristaux ont été obtenus, après purification de la zircone par fusion de zone en autocreuset (39) (40), et refroidissement lent du bain de zircone fondue. Les monocristaux ont été taillés en parallèlépipède aux dimensions indiquées ci-dessous ; les faces étant orientées selon les axes cristallins*.

	a	= 3,00 mm	±	0,01 mm
ZSY 3	b	= 3,20 mm	±	0,01 mm
	h	= 3,92 mm	±	0,01 mm

Ces cristaux sont parfaitement clairs et ne présentent auxune inclusion. Les faces ont été polies à la pâte diamantée. La figure 3 montre différents échantillons étudiés.

I.3 - *PREPARATION DES ELECTRODES*

Les électrodes sont constituées d'un dépôt métallique, réalisé par "peinture". Les produits utilisés sont de deux types : peintures et laques.

Les laques se présentent sous forme liquide. Elles contiennent de fines paillettes de métal précieux (or, argent, platine) en tant qu'élément conducteur, ainsi que des liants organiques et des diluants de différentes compositions. Après cuisson les laques donnent un revêtement métallique poreux, exempt de tout autre constituant chimique.

Les peintures vitrifiables contiennent le métal précieux sous une forme très finement divisée, ainsi que des fondants tels que

* Laboratoire de cristallogénèse, LETI, C.E.N.G.

l'oxyde de bismuth, ou des silicates qui assurent la liaison avec le support.

Le tableau V résume les propriétés des différentes préparations* que nous avons utilisées.

TABLEAU V

Référence	Qualités	Température de cuisson	Résistivité par unité de surface
Platine Mat 175	revêtements de 1 à 6 µ	800 - 850°C	
Platine Mat 414	revêtements de 1 à 9 µ	800 - 850°C	
Platine 308 A	Préparation sans fondants, ce qui évite des modifications électriques du support		≃ 1 Ω/cm^2
Argent 202 N	Bonne résistance mécanique	séchage vers 60 - 80°C	≃ 0,5 Ω/cm^2

La figure 4 est une photo (grossissement 40) d'un platinage Mat 175.

Le drainage du courant est assuré par un tamis de platinage$^{\Delta}$ (diamètre des fils : 6/100 mm, comportant 1024 mailles/cm^2) pressé en permanence contre chaque électrode par l'intermédiaire de plaquettes

* DEGUSSA

Δ CAPLAIN ST. ANDRE

FIG. 3 - Différents échantillons étudiés.

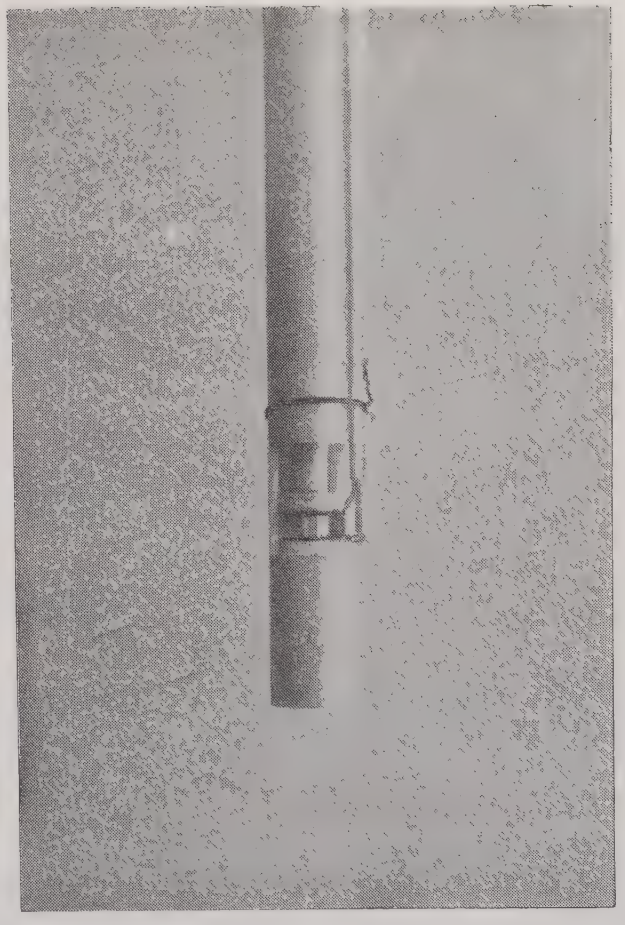


FIG. 5 - Dispositif porte échantillon.

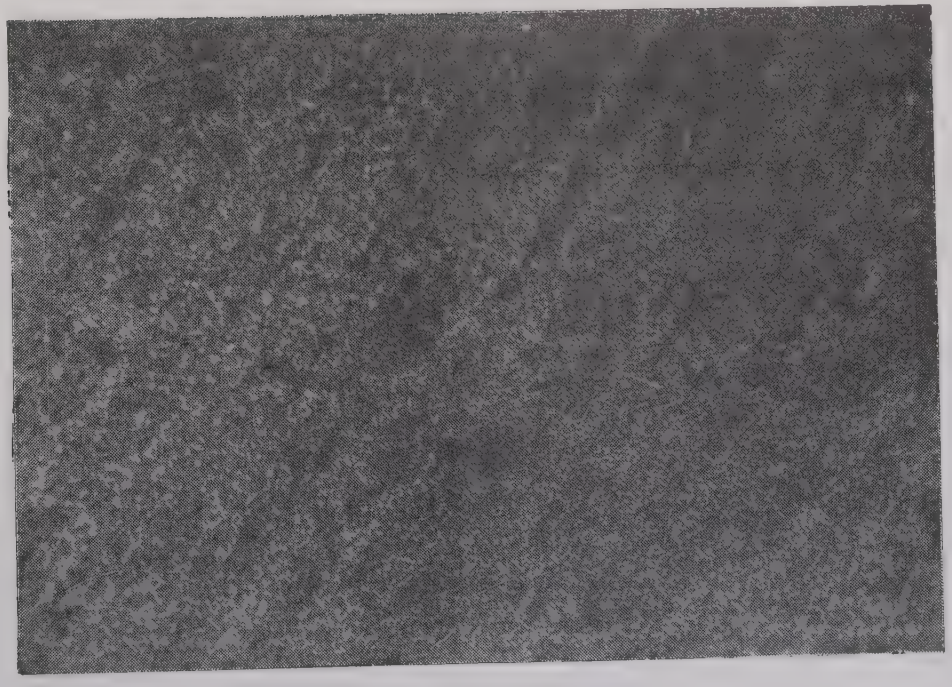


FIG. 4 - Platinage (Platine Mat 175) (Grossissement 40)

poreuses en alumine. Une surcharge de 60 g assure le pressage de l'ensemble (figure 5).Une étude préliminaire des conditions expérimentales nous a montré qu'un poids supplémentaire de 600 grammes ne modifiait pas les résultats obtenus. Il est toutefois nécessaire de porter l'ensemble à haute température pour réaliser une bonne mise en place du tamis avant d'effectuer les mesures.

I.4 - MONTAGE EXPERIMENTAL

I.4.1 - Cellule de mesure

Le montage expérimental est représenté sur la figure 6. L'échantillon et les deux tamis de platine sont enserrés entre les deux disques poreux d'alumine frittée.

Deux thermocouples Pt, Pt Rh 10 %, issus du même lot de fils sont directement soudés sur le bord extérieur des grilles de platine. Ces deux thermocouples permettent de mesurer la température de chaque électrode. Dans nos mesures la différence de température ainsi observée n'excèdait pas un degré.

Les deux fils de platine de ces thermocouples servent d'amenée de courant aux électrodes. L'ensemble de la cellule proprement dite (échantillon, tamis, disques) est supporté dans un tube d'alumine comme il est indiqué sur les figures 5 et 6. L'ensemble est disposé à l'intérieur d'une gaine d'alumine étanche.

La partie supérieure du montage est constituée de plusieurs pièces en acier inoxydable NS 22 S, et de passages électriques étanches (figure 7).Le gaz de travail est amené au voisinage immédiat des électrodes par un capillaire d'alumine. L'étanchéité entre les diverses pièces métalliques et céramiques est assurée à l'aide de joints toriques en viton.

FIGURE 6 - Montage expérimental et cellule de mesure

(1) - Thermocouples Pt/Pt, Rh 10 %

(2) - Entrée de gaz

(3) - Capillaire d'alumine

(4) - Prise de manomètre

(5) - Sortie de gaz

(6) - Platinage mat DEGUSSA 175

(7) - Tube porte échantillon

(8) - Tube laboratoire d'alumine

(9) - Tube extérieure en alumine

(10) - Surcharge

(11) - Poudre d'alumine

(12) - Four à résistor de carbure de silicium

(13) - Pastille d'alumine poreuse

(14) - Grille de platine

(15) - Electrode

(16) - Echantillon d'oxyde électrolyte solide.

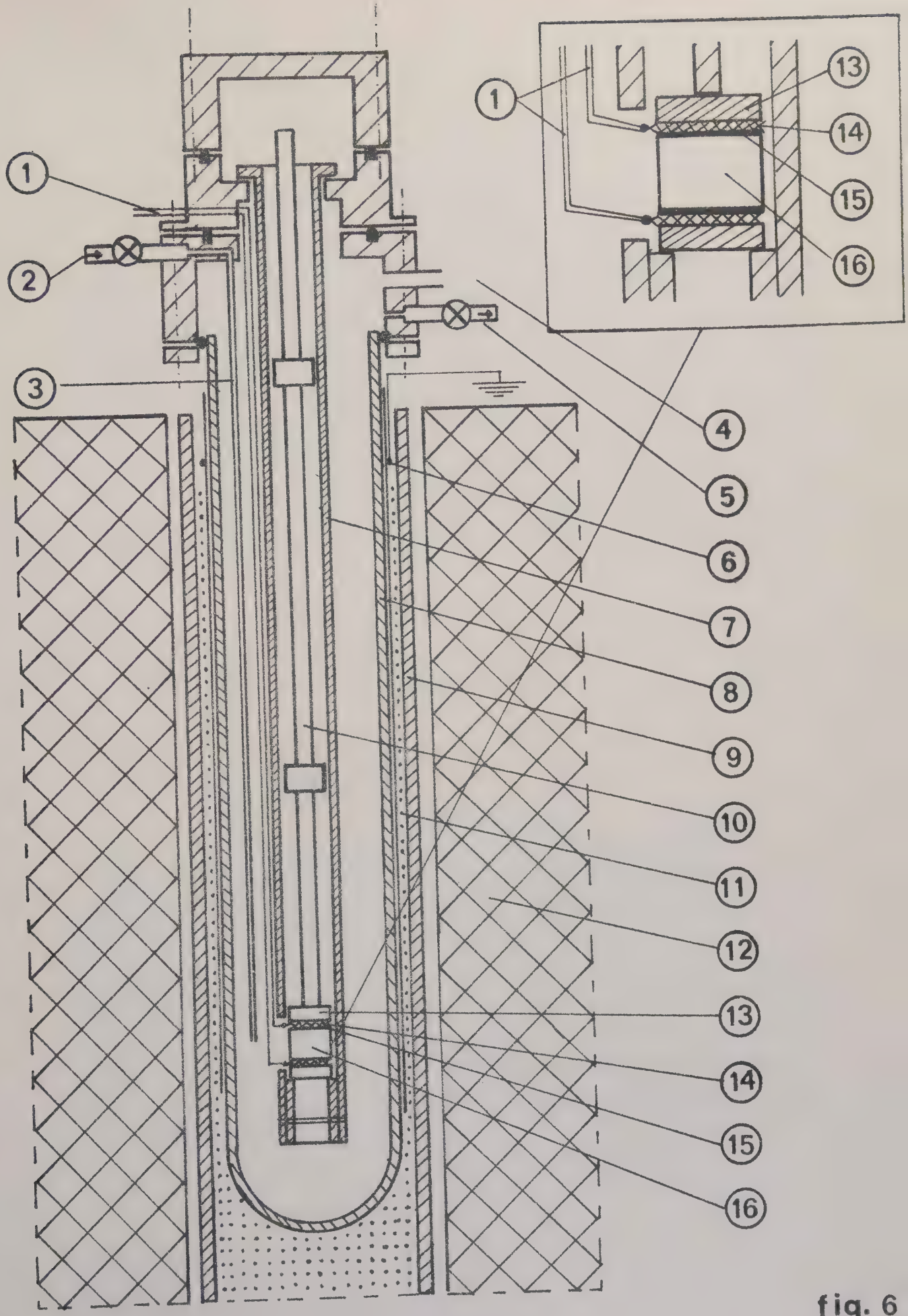


fig. 6

Montage expérimental et cellule de mesure

I.4.2 - Four d'expérimentation et régulation

La cellule est placée dans un four permettant d'atteindre des températures de l'ordre de 1400°C. Le four utilisé est à résistor de carbure de silicium*. Le résistor comporte deux enroulements compensés de quelques spires. Le courant électrique de chauffage est redressé, la composante alternative résiduelle est de 4 %. De plus la cellule est protégée électriquement par la mise à la terre d'un écran électrique réalisé par platinage$^{\Delta}$ de la surface extérieure de la gaine d'alumine, (figure 3). Dans ces conditions les f.e.m. induites par le courant de chauffage sont réduites à des valeurs inférieures au dixième de millivolt.

La régulation du four est du type "tout, peu, rien"$^{\nabla}$. Le four présente une inertie thermique suffisante qui permet d'obtenir "en palier" une stabilité de température de l'ordre de un degré.

I.4.3 - Circuit de gaz

Le circuit de gaz est représenté sur la figure 8. Le montage réalisé permet d'assurer un régime dynamique (dans ce cas les débits sont de l'ordre de 5 litres/heure) ou un régime statique du gaz de travail. Les gaz utilisés sont soit de l'oxygène pur, soit des mélanges Argon-Oxygène réalisés à l'aide de la pompe jauge électrochimique à oxygène (41). En régime statique la pression totale est évaluée à l'aide d'un manomètre à membrane LEYBOLD ; la pression d'oxygène est mesurée avec précision à l'aide d'une double jauge électrochimique à oxygène (42). La figure 9 donne une photographie d'ensemble du dispositif expérimental.

---

* Crusilite MORGAN
$^{\Delta}$ Platine mat 175, DEGUSSA
$^{\nabla}$ Pyrectron à trois plages CORECI.

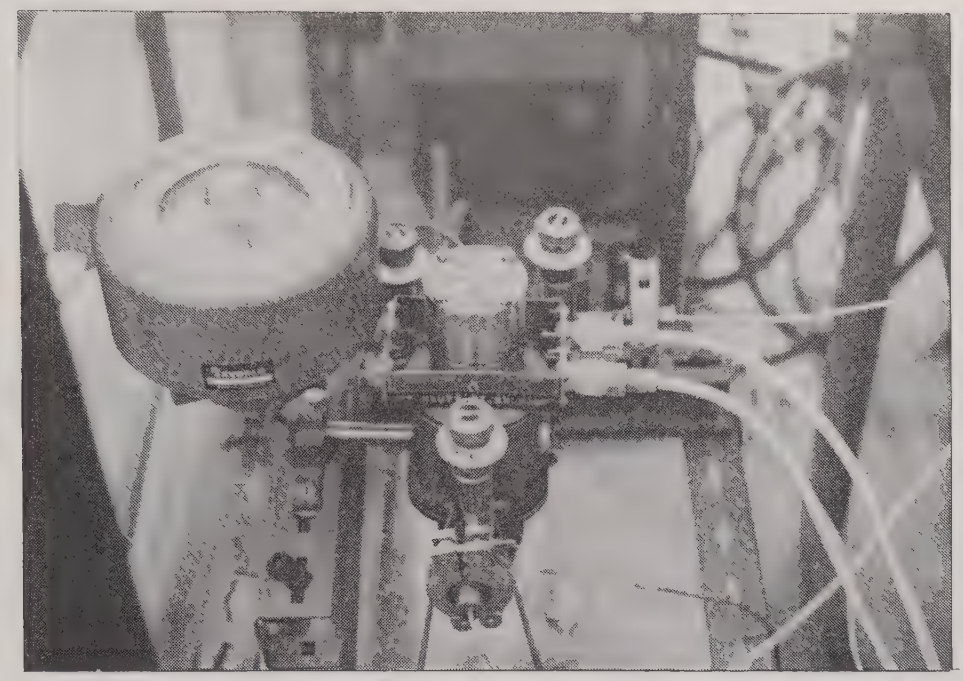


FIG. 7 - Partie supérieure de la cellule expérimentale.

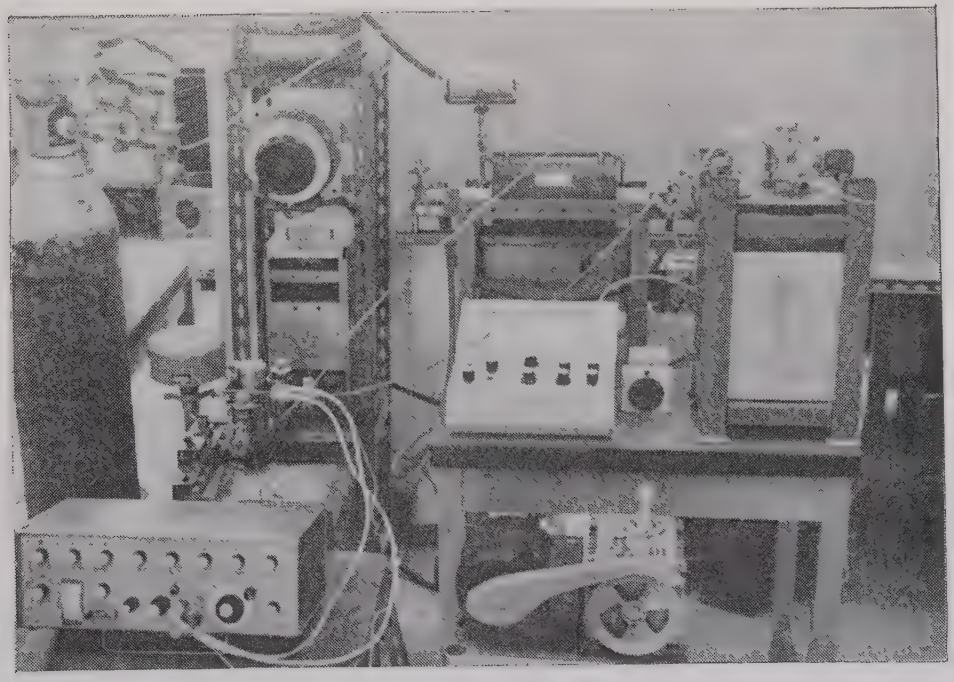
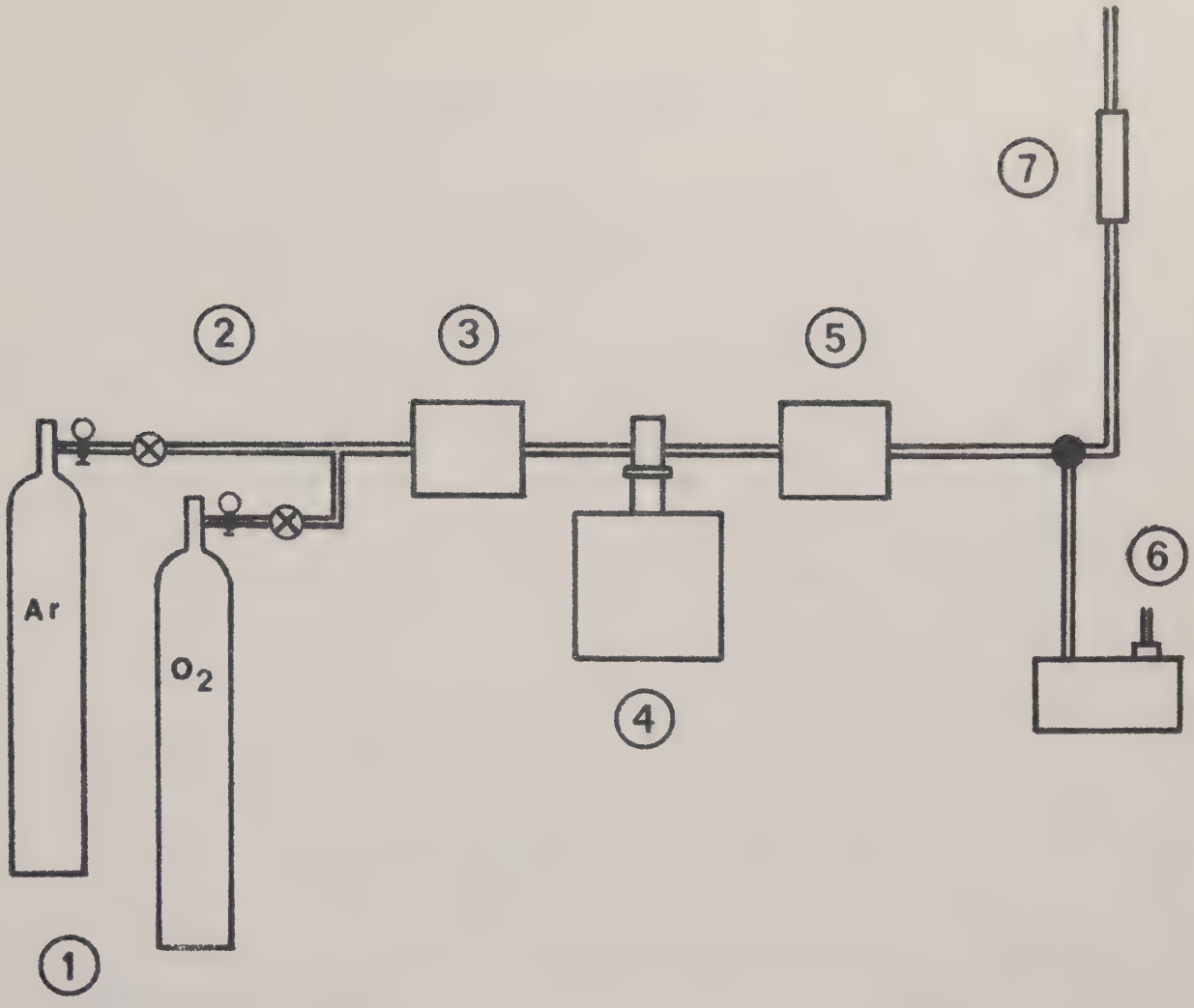


FIG. 9 - Vue d'ensemble du dispositif expérimental.



1 - Bouteilles de gaz
2 - Tuyaux en acier inoxydable
3 - Pompe jauge électrochimique à oxygène
4 - Cellule d'expérimentation
5 - Double jauge électrochimique à oxygène
6 - Pompe à palettes
7 - Débitmètre

CIRCUIT DE GAZ

fig.8

I.4.4 - *Circuit de mesure électrique*

L'appareil de mesure est un impédancemètre ALCATEL, type 2531 dont la gamme de fréquences est comprise entre 5 Hz et 500 k Hz.

L'appareil est constitué essentiellement par un pont d'une structure dérivée du pont de WHEATSTONE. Les quatre branches du pont sont constituées par les impédances R_1, R_2, Z et R, (figure 10a). La mesure consiste, dans un premier temps à ajuster la résistance R de façon à obtenir $|I_R| = |I_Z|$. Les deux courants I_R et I_Z, traversant alors les branches R et Z, sont mis en opposition et le module $|I_Z - I_R|$ est mesuré.

Le module de Z est donné par la mesure de R, et son argument par la mesure de :

$$\sin \frac{\phi}{2} = \frac{|I_Z - I_R|}{2\,|I_R|} \qquad \text{(figure 10b)}$$

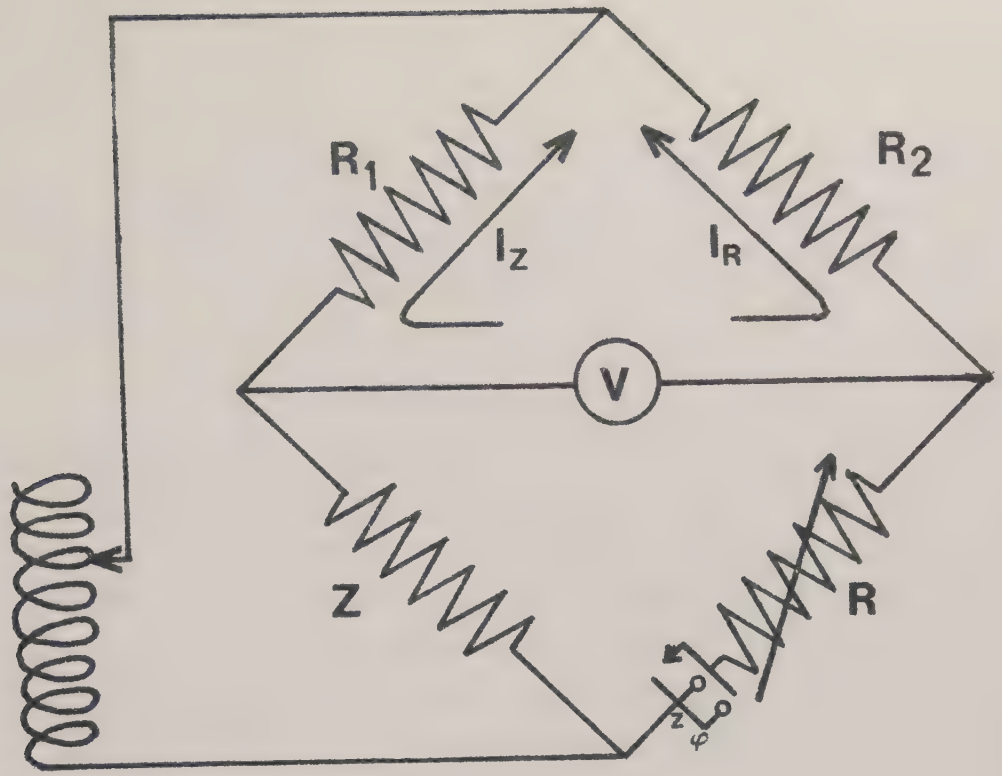
Les intensités utilisées varient de 1µA à 10 mA. (Les intensités de l'ordre du mA sont utilisées sur les circuits de faible impédance, c'est-à-dire pour les mesures à haute température (donc dans les conditions où la cellule est moins polarisable).

L'appareil permet de mesurer des modules d'impédance de 1Ω à 1 MΩ avec une précision

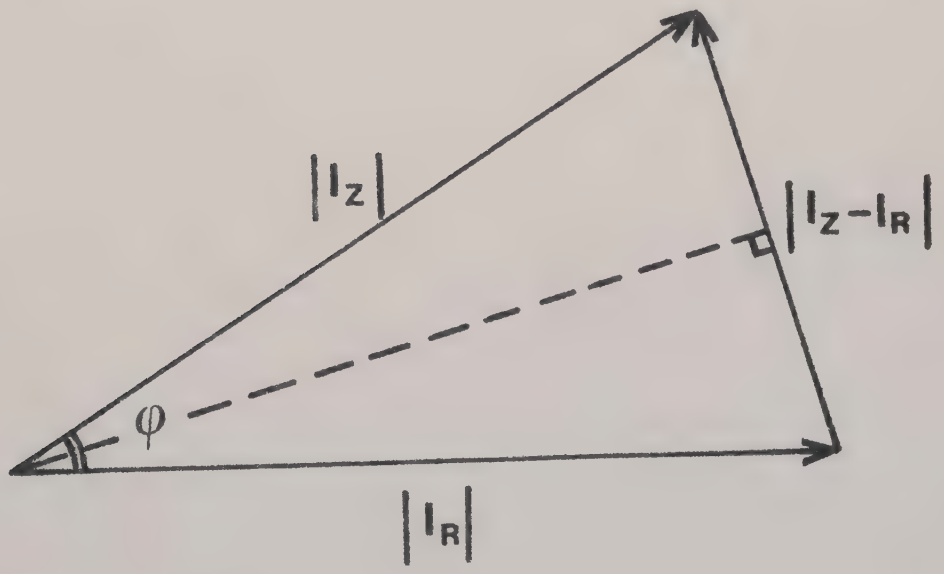
de 1 % de 5 Hz à 100 k Hz
de 3 % de 100 k Hz à 300 k Hz
de 5 % de 300 k Hz à 500 k Hz

L'argument ϕ est mesuré de zéro à $\pm$ 90° avec une précision

de 1 % $\pm$ 1° de 5 Hz à 100 k Hz
de 2 % $\pm$ 2° de 100 KHz à 300 K Hz
de 3 % $\pm$ 3° de 300 KHz à 500 K Hz.



a) Pont de mesure



b) Mesure du déphasage

fig.10

Principe de la mesure d'impédance

Les mesures peuvent être effectuées "en symétrique" (mesure directe entre les deux électrodes et point neutre de l'appareil réuni à la terre) ou "en dissymétrique" avec une électrode réunie à la terre.

Les raccordements électriques entre la cellule et l'appareil de mesure sont assurés à l'aide de fils coaxiaux M 5 P ($Z = 75\ \Omega/m$, $C = 73$ pF/m). Dans le montage symétrique la capacité parasite due au blindage de ces fils et à la capacité de sortie de l'appareil de mesure, n'introduit habituellement pas de capacité comparable en grandeur à celle mesurée. Nous avons contrôlé ce point en comparant dans les conditions les plus défavorables (résistance de la cellule de l'ordre de $10^5\ \Omega$) les résultats obtenus avec les fils nus et les fils blindés utilisés habituellement.

Nous indiquerons dans les chapitres correspondants, les mesures particulières pour lesquelles il n'en a pas été ainsi.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA METHODE

Premiers Résultats

2.1 - COMPARAISON DES DIAGRAMMES DE COLE ET COLE ET DES DIAGRAMMES D'IMPEDANCE COMPLEXE

L'étude du comportement électrique global d'une cellule constituée par une phase ionique ou moléculaire disposée entre deux conducteurs électroniques, peut si l'on se réfère aux travaux publiés, être conduite selon deux modes de raisonnement :

- d'une part, en s'inspirant des théories de DEBYE ou plus précisément dans notre cas des résultats de KS. COLE et R.H COLE (19) (20). Dans ce cas le matériau est étudié en tant que diélectrique ; sa constante diélectrique ε décrite en termes complexes, est une fonction de la fréquence du courant de mesure.

- d'autre part, en cherchant à associer à la cellule de mesure un circuit électrique équivalent, constitué de résistances, de capacités et éventuellement d'inductances.

Dans les deux cas, l'impédance complexe est mesurée en fonction de la fréquence.

2.1.1 - Diagramme de COLE et COLE

COLE et COLE (19) (20), dans leurs premiers travaux, supposent que seul le comportement diélectrique du matériau est observé

et écrivent l'impédance de la cellule sous la forme :

$$Z = \frac{1}{jC\omega} \qquad (1)$$

C étant la capacité "géométrique" constituée par la cellule de mesure. La constante diélectrique ε du matériau étudié est donnée par la relation :

$$\varepsilon = \frac{\ell\, C}{S} \qquad (2)$$

ℓ étant l'épaisseur du diélectrique et S sa surface.

Il résulte des équations précédentes que

$$\varepsilon = k \frac{1}{\mathring{Z}} \cdot \frac{1}{j\omega} \qquad (3)$$

$k = \frac{\ell}{S}$ est le facteur géométrique de la cellule.

Les résultats obtenus sont interprétés en supposant que ε est une fonction complexe de la fréquence

$$\varepsilon = \varepsilon' + j\,\varepsilon'' \qquad (4)$$

Pour étudier les variations, les auteurs tracent, dans le plan complexe conformément à la relation (3), les courbes décrites par le point $\frac{1}{j\mathring{Z}\omega}$ en fonction de la fréquence. COLE et COLE ont montré sur de très nombreux exemples expérimentaux que la courbe obtenue est un arc de cercle comme il est indiqué sur la figure 11. L'équation de cet arc de cercle vérifie la relation

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + (j\,\omega\,\tau_o)^{1-\alpha}} \qquad (5)$$

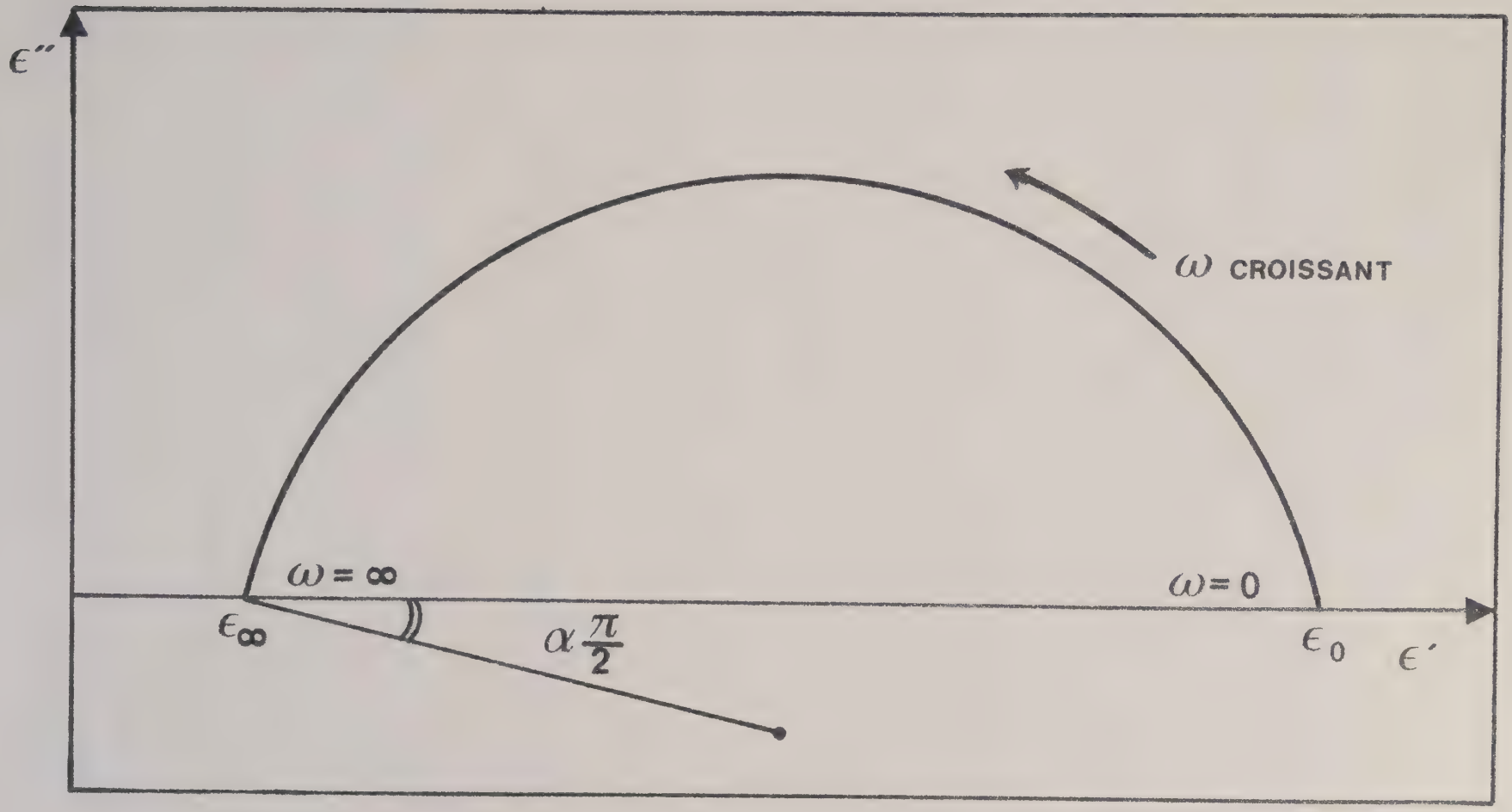


fig.11

Diagramme de COLE et COLE

ε_o est la constante diélectrique statique.

ε_∞ est la constante diélectrique mesurée à fréquence infinie.

τ_o est le temps de relaxation moyen caractéristique du diélectrique.

α est le coefficient réel défini sur la figure 11 traduisant la dispersion des temps de relaxation τ_o.

La loi précédente s'est avérée représenter non seulement le comportement diélectrique de très nombreux matériaux, mais aussi des polarisations du type MAXWELL-WAGNER qui apparaissent aux interfaces. Certains auteurs (43) se sont proposés de tenir compte également de la conductivité σ_o en courant continu, dans le cadre de la loi précédente. Les formules proposées sont alors :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_o - \varepsilon'_\infty}{(1+ \omega^2 \tau^2_o)^{\beta/2}} \cos |\beta \text{ arctang } \omega \tau_o| \quad (6)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon'_o - \varepsilon'_\infty}{(1 + \omega^2 \tau^2_o)^{\beta/2}} \sin |\beta \text{ arctang } \omega \tau_o| + \frac{\sigma_o}{\omega} \quad (7)$$

$\beta = (1 - \alpha)$ défini par la relation (5)

τ_o étant le temps de relaxation moyen.

2.1.2 - *Représentation en impédance ou admittance*

L'utilisation de modèles électriques repose sur la constatation que l'impédance $\underset{\sim}{Z}$ (ou l'admittance $\underset{\sim}{Y} = \frac{1}{\underset{\sim}{Z}}$) des circuits électriques, est, dans les cas simples, représentée dans le plan complexe

par des arcs de cercle ou des demi-droites. L'utilisation de ces courbes permet d'obtenir directement les résistances et capacités intervenant dans le circuit. De nombreuses publications ont déjà montré l'intérêt de ce mode de représentation (21 à 30).

Pour chercher simplement un circuit équivalent à la cellule étudiée, on sera donc conduit cette fois à tracer dans le plan complexe soit l'impédance $\hat{Z}$, soit l'admittance $\hat{Y}$ de la cellule étudiée.

Plusieurs auteurs BAUERLE (29), PERFIL'EV (30), ont montré que, dans le cas des oxydes électrolytes solides que nous étudions, cette représentation donne effectivement des cercles, et est donc à priori intéressante.

2.1.3 - *Etude critique de la représentation choisie*

La représentation de COLE et COLE conduit à une formule qui, en ce qui concerne les résultats exposés dans les chapitres suivants, a l'avantage de rendre compte du décalage du centre des cercles tracés expérimentalement. Par contre, il nous est apparu difficile de donner une interprétation physique au paramètre α (COLE et COLE eux-mêmes n'ont pu que proposer diverses interprétations possibles).

Au contraire, dans le cadre de la représentation en impédance ou en admittance complexe, il s'est avéré possible, comme il sera indiqué dans les chapitres suivants, de relier simplement les variations des capacités et des résistances du modèle électrique équivalent à notre circuit, à des paramètres que nous avons pu faire varier, tels que le taux de phases ségrégées aux joints de grains, la pression d'oxygène, etc... Cela nous a permis de donner une signification physique aux différentes capacités et résistances qui interviennent dans le modèle proposé. Pour cette raison nous avons opté pour le deuxième mode de représentation des résultats.

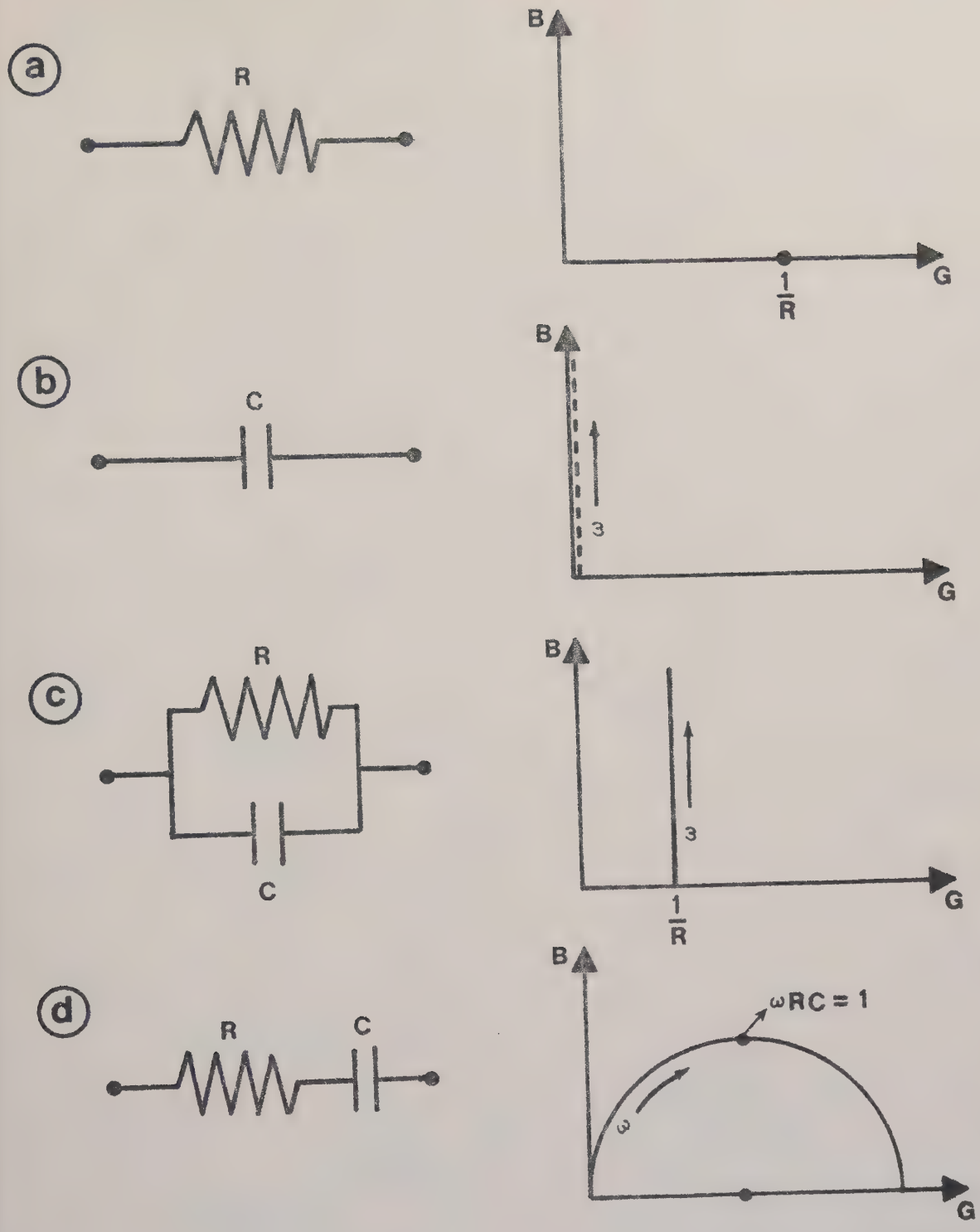
Néanmoins, il faudra se souvenir qu'un des résultats évident de nos mesures : le décalage du centre des cercles tracés, n'a pu être interprété à l'aide d'un modèle électrique (cf. § 2.2.).

En ce qui concerne le choix entre une représentation en impédance ou en admittance, BAUERLE (29) a montré que cette dernière était la mieux adaptée à décrire les phénomènes étudiés. A titre d'exemple, nous avons emprunté à BAUERLE quelques figures traduisant la réponse de différents modèles électriques simples (figures 12 et 13).

Lorsque le modèle électrique est plus complexe et comporte une association de plusieurs circuits simples tels que ceux décrits sur les figures 12 et 13, la réponse globale du circuit est constituée de la succession des arcs de cercle représentatifs de ces différents circuits simples, à la condition que les constantes de temps (ou les produits R C correspondants) soient suffisemment distincts. On peut consulter à ce propos les résultats présentés par EULER et DEHMELT (24).

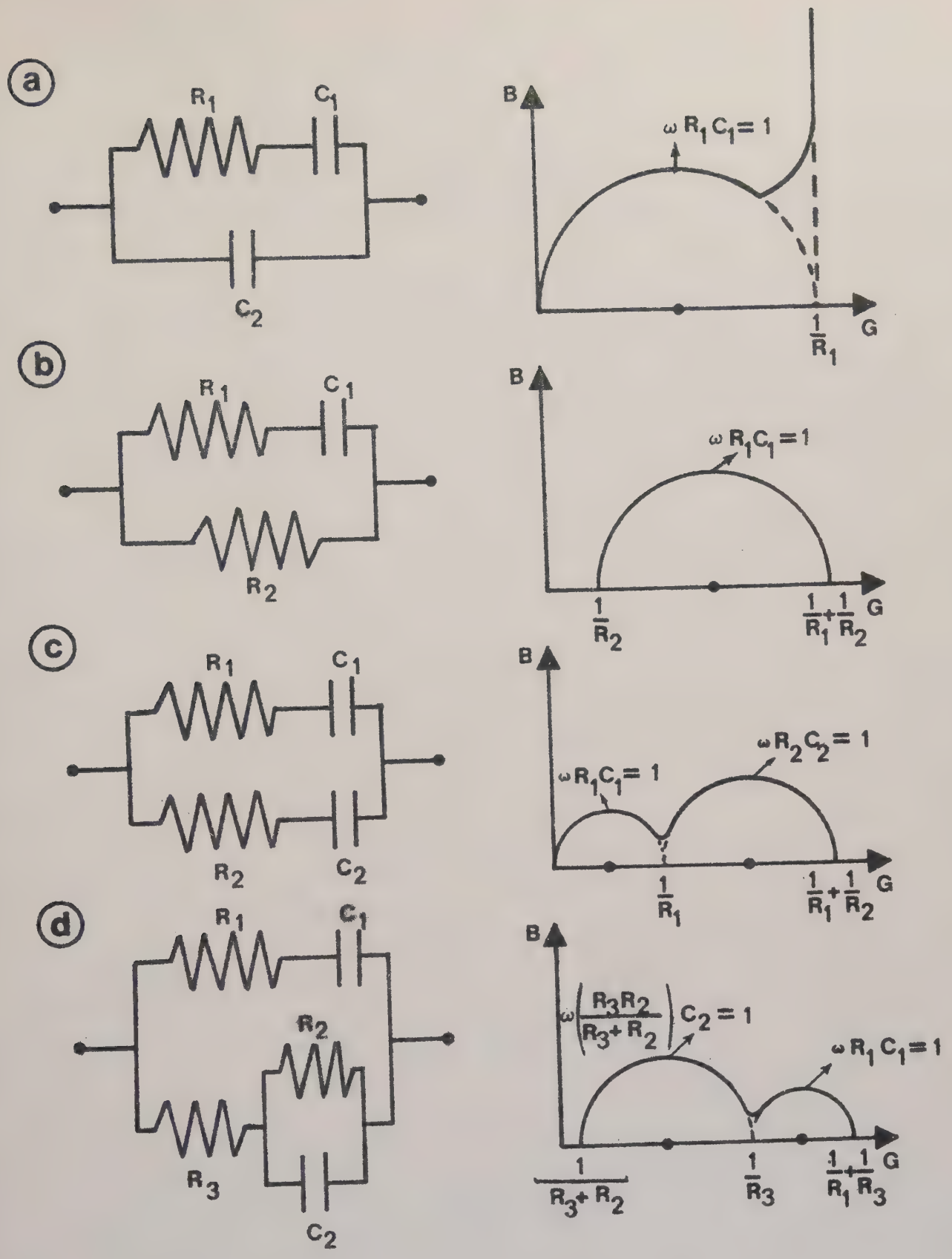
Dans certains cas spécifiques, en particulier pour l'étude des réactions d'électrode, d'autres modes de représentation ont également été proposés (44 à 47). Elles supposent en général une connaissance plus précise des mécanismes réactionnels aux interphases. Nous ne les aborderons pas ici, en raison de la grande incertitude qui règne actuellement sur l'interprétation des réactions d'électrodes en électrochimie des solides.

Une courbe expérimentale étant donnée, le choix du circuit électrique équivalent correspondant, n'est évidemment pas univoque. C'est une difficulté de ce mode de représentation. Nous nous limiterons comme le propose BAUERLE à des circuits constitués exclusivement de résistances et de capacités ; les effets inductifs étant des phénomènes inhabituels aussi bien en polarisation diélectrique qu'en ce qui concerne les polarisations d'électrodes. Ceci permet de réduire



Tracés d'admittance complexe de différents circuits électriques simples (cf. réf. 29)

fig.12



Tracés d'admittance complexe de différents circuits électriques simples (cf. réf. 29)

fig. 13

notablement les possibilités de choix. Signalons cependant, que certaines interprétations proposées dans ce mode de raisonnement, spécialement en électrochimie aqueuse, font intervenir des inductances (26).

Les calculs, permettant d'évaluer à partir des courbes les valeurs des éléments constituant le modèle proposé, sont simples mais fastidieux, et ont déjà été effectués par plusieurs auteurs. Nous ne les reproduirons pas ici et nous utiliserons directement les résultats proposés par BAUERLE (29) et EULER et DEHMELT (24). Nous utiliserons également les notations proposées par BAUERLE.

L'impédance complexe $\tilde{Z}$ d'un circuit est de la forme

$$\tilde{Z} = X + j\,Y \quad (j = \sqrt{-1})$$

$\tilde{Z}$ peut encore s'écrire

$$\tilde{Z} = |Z| \,(\cos \phi + j \sin \phi)$$

d'où :

$$X = |Z| \cos \phi \text{ et } Y = |Z| \sin \phi$$

L'admittance complexe $\tilde{Y}$ est de même définie par la relation :

$$\tilde{Y} = \frac{1}{\tilde{Z}} = \frac{1}{|Z|} \quad (\cos \phi - j \sin \phi)$$

ou encore

$$\tilde{Y} = G_{(\omega)} + j\, B_{(\omega)}$$

$G_{(\omega)} = \dfrac{\cos \phi}{|Z|}$ est la conductance

$B_{(\omega)} = -\dfrac{\sin \phi}{|Z|}$ est la susceptance

La mesure à l'impédancemètre donne le module |Z| et l'argument ϕ. Elle permet de déterminer par un calcul simple les parties réelles et imaginaires de $\hat{Z}$ et $\hat{Y}$. Nous avons indiqué sur les figure 12 et 13 les différentes notations que nous utiliserons dans la suite de notre exposé.

2.2 - *CARACTERISTIQUES GENERALES DU DIAGRAMME D'ADMITTANCE COMPLEXE CORRESPONDANT A UNE CELLULE A OXYDE ELECTROLYTE SOLIDE*

Nous avons représenté sur la figure 14 un exemple typique de résultat expérimental concernant la cellule

$$Pt,\ O_2\ (P)\ /\ ZrO_{2\,(0,91)}\ \ Y_2O_{3\,(0,09)}/\ O_2\ (P),\ Pt$$

L'électrolyte était un échantillon du type ZSY 2(cf. Tableau II).

Les électrodes avaient été préparées à partir de platine DEGUSSA mat 175

Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

T = 701°C ; P_{O_2} = 1 atmosphère ; Débit = 5 litres/heure

I_{mesure} = 100 µA.

Comme il apparaît sue cette figure, les arcs de cercle représentant la variation de l'admittance complexe de la cellule ne sont pas entièrement couverts par la gamme de fréquencesde l'impédancemètre utilisé ; cependant, les points expérimentaux se situent avec une très bonne précision sur les arcs de cercle que nous avons tracés. L'extrapolation sous forme de cercles à partir de ces points expérimentaux, nous est apparue légitime. L'imprécision sur les mesures qui en résultent, en ce qui concerne les points extrapolés, est faible. Elle ne peut en aucune manière conduire à modifier les conclusions que nous avons déduites de nos résultats.

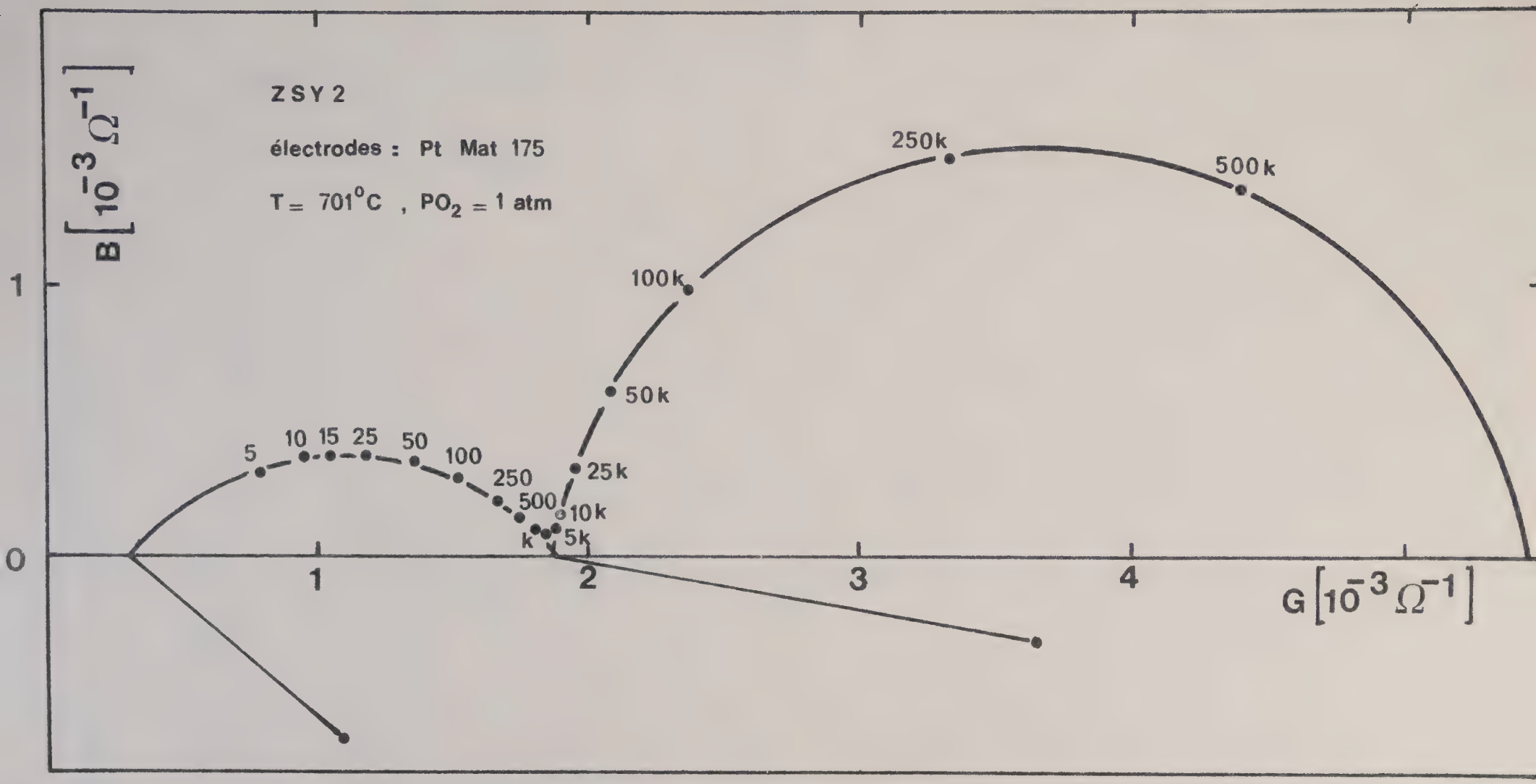
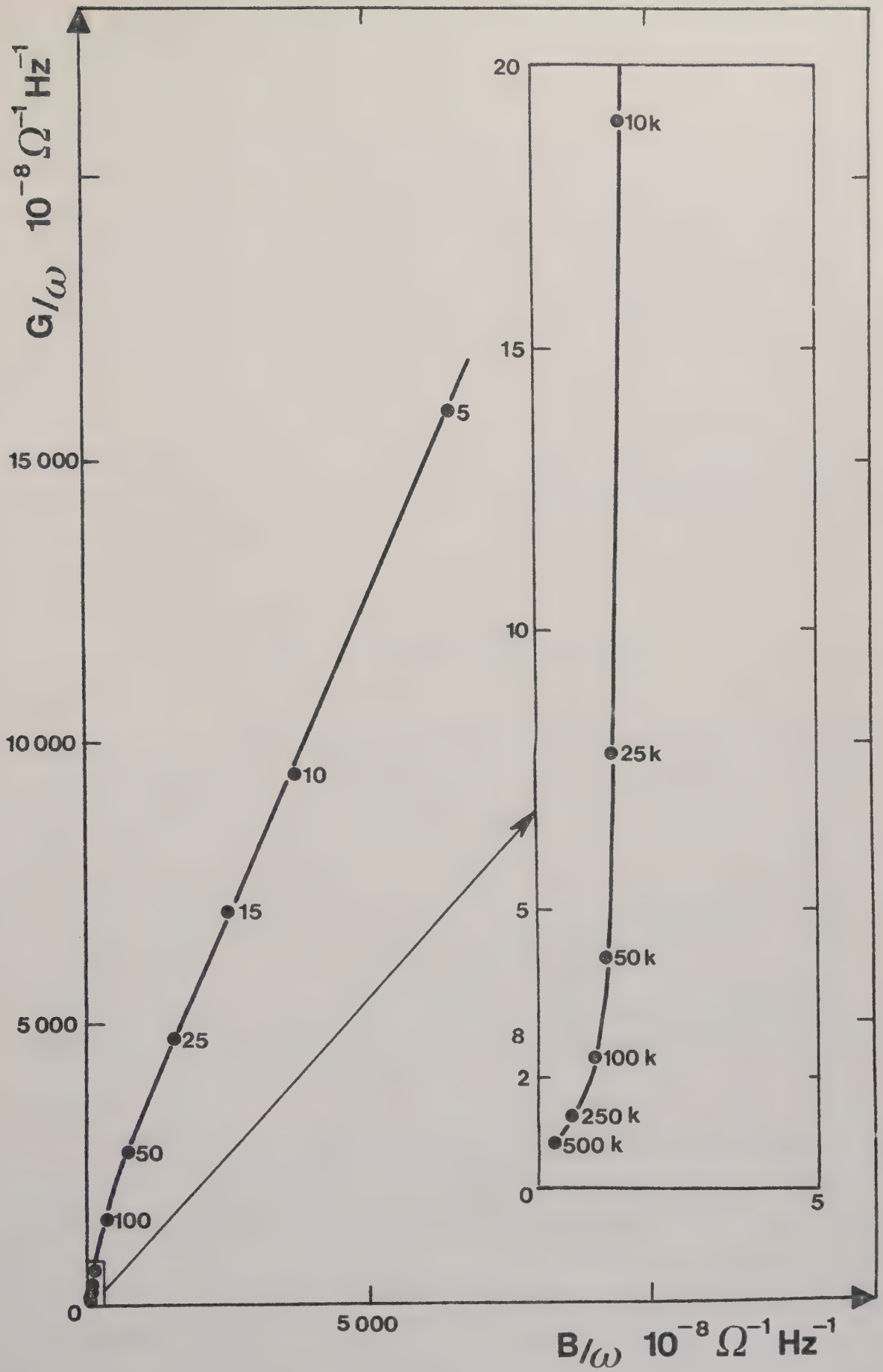


fig. 14

Exemple de courbe expérimentale obtenue sur un échantillon fritté Z S Y 2



Courbe expérimentale représentée en diagramme de COLE et COLE

fig. 15

Nous avons essayé d'interpréter le décalage du centre des cercles comme résultant de la présence d'un effet d'inductance dans le circuit, en ajoutant un terme Lω à la composante imaginaire de l'impédance. Les diverses tentatives faites dans ce sens, conduisent d'une part à une déformation du cercle, et d'autre part ne centrent pas le cercle sur l'axe des réels. Nous n'avons donc pas retenu cette correction.

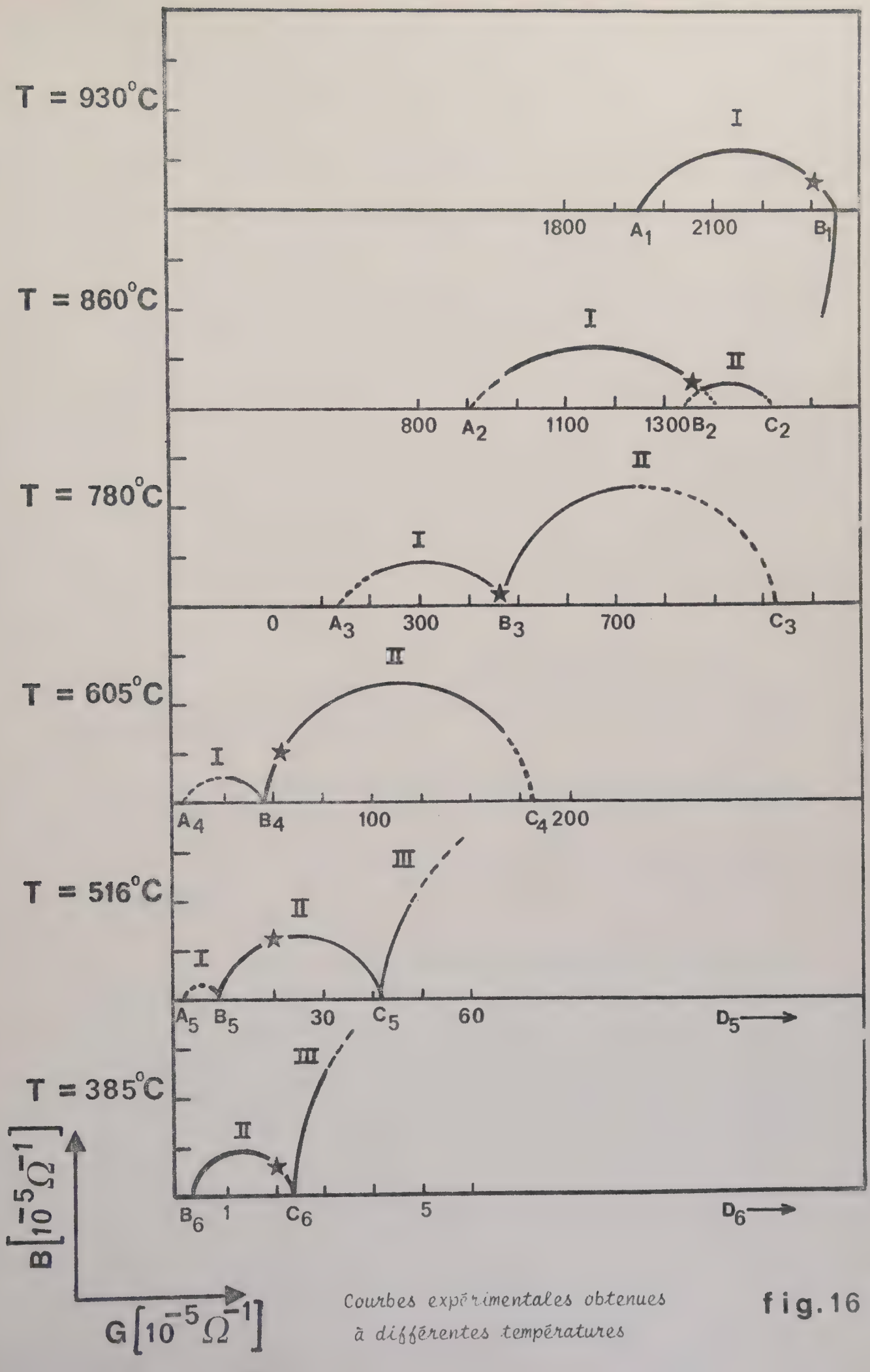
Nous avons représenté sur la figure 15 les points expérimentaux précédents en diagramme de COLE et COLE. La comparaison des deux figures, dans ce cas précis, montre l'intérêt de la représentation en admittance.

2.2.1 - *Existence de trois arcs de cercle*

Dans le premier travail concernant les oxydes électrolytes solides, BAUERLE (29) a montré que la courbe de réponse en admittance complexe d'une cellule était constituée de deux arcs de cercle, l'un caractéristique de la réaction d'électrode, l'autre de l'électrolyte. Dans un travail ultérieur PERFIL'EV (30) a observé sur un diagramme d'impédance complexe deux arcs de cercle caractéristiques de l'électrolyte pour les fréquences élevées, et une partie basse fréquence caractéristique de la réaction d'électrode. Nous nous sommes proposés dans un premier temps de préciser ce point et de déterminer les domaines de températures où les différentes parties de la courbe sont le plus aisément observables.

Une première étude a été effectuée sur un échantillon du type ZSY 2, sous oxygène pur à la pression atmosphérique. Le domaine de températures étudié s'étendait de 380°C à 1300°C.

Les résultats sont présentés sur la figure (16) en diagramme d'admittance.



Courbes expérimentales obtenues à différentes températures

fig. 16

Cette figure montre que :

- à haute température (T > 900°C) un seul arc de cercle est visible,
- pour des températures comprises entre 600°C et 900°C, deux arcs de cercle sont visibles,
- entre 450°C et 600°C environ, trois arcs de cercle sont observés simultanément,
- au-dessous de 450°C, deux arcs de cercle sont à nouveau observés.

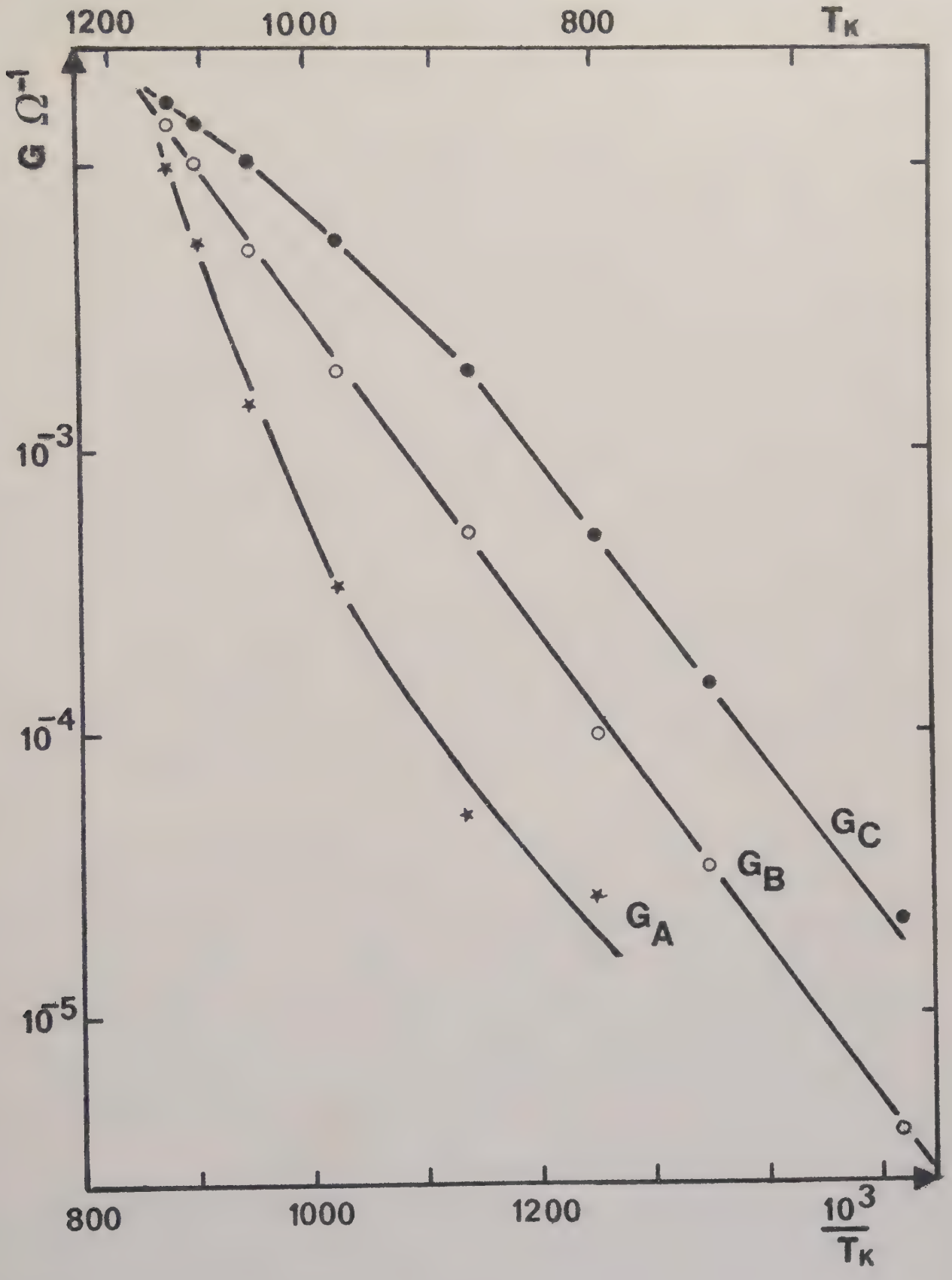
Le premier problème à résoudre concernait évidemment la correspondance à établir entre les cercles observés à différentes températures. Rien à priori ne permet en effet d'affirmer que les deux cercles observés à 400°C correspondent aux mêmes phénomènes que ceux observés vers 750°C. Nous avons utilisé trois tests pour identifier les cercles observés :

- Le tracé en coordonnées d'ARRHENIUS de l'évolution en fonction de la température des points d'intersection de ces arcs de cercle avec l'axe des réels,

- L'évolution sur les cercles d'un point correspondant à une fréquence donnée, en fonction de la température,

- L'évolution des courbes pour de faibles variations de température.

Le tracé en coordonnées d'ARRHENIUS de l'évolution des points A_i, B_i, C_i, D_i (cf. Figure 16), est représenté sur la figure 17. Seules les associations $A_1 \ldots A_n$, $B_1 \ldots B_n$, $C_1 \ldots C_n$ traduisent une évolution continue. Il semble donc au vu de ce résultat que les deux arcs de cercle observés à des températures relativement élevées ne correspondent pas aux mêmes phénomènes que ceux observés à température plus basse.



Variation en fonction de la température des points A_i B_i C_i.

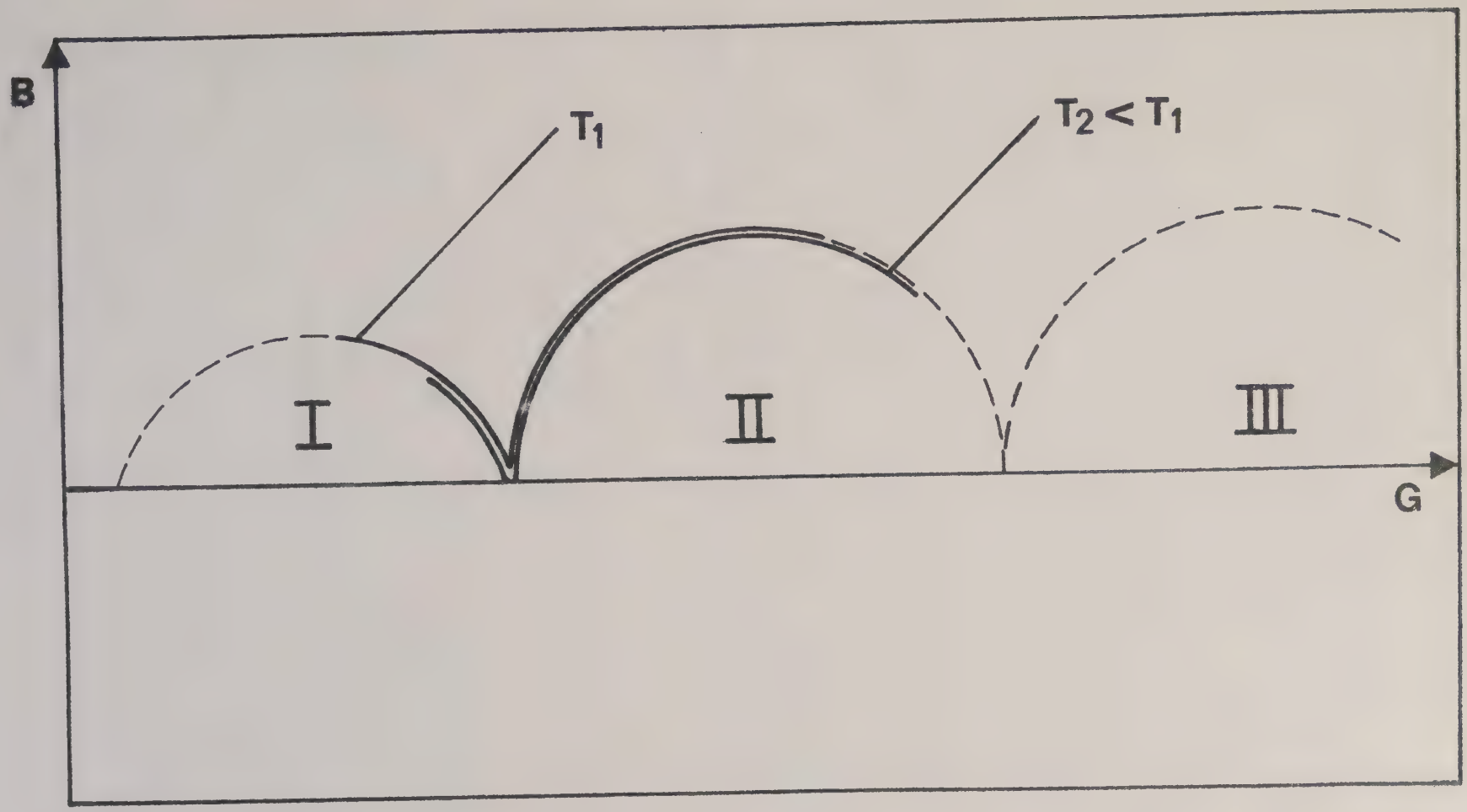
fig.17

Cette conclusion est confirmée par l'évolution d'un point à fréquence fixe sur les différentes courbes. Sur la figure 16, nous avons indiqué le point de mesure correspondant à une fréquence de 10 kHz. Si l'on admet la conclusion précédente, à savoir que la courbe de réponse de la cellule est constituée de trois arcs de cercle I, II, III, ce point évolue continuellement et d'une façon monotone quand la température diminue, en décrivant successivement, de la gauche vers la droite sur la figure 16, les arcs de cercle I et II. L'interprétation, consistant à identifier les deux cercles à moyenne et basse température, conduirait par contre à une régression discontinue du point à fréquence fixe.

L'évolution de la partie des trois cercles effectivement décrite lors d'une faible variation de température correspond également à l'évolution signalée précédemment pour un point à fréquence fixe. Une petite diminution de température correspond à une légère diminution de la partie décrite sur le cercle de gauche et à une augmentation sur le cercle de droite.

Ces premiers résultats qualitatifs peuvent être résumés comme il est indiqué sur la figure 18. La portion effectivement décrite dans la gamme de fréquence où nous avons travaillé, se déplace lorsque la température diminue, du cercle I vers le cercle III. Dans le plan complexe cette évolution est évidemment accompagnée d'une translation globale des trois cercles vers les faibles valeurs de G lorsque la température augmente. Cette évolution correspond aux variations représentées sur les figures 16 et 17.

Il résulte que le comportement électrique de la cellule correspondant au cercle III devra être plus particulièrement étudié pour des températures inférieures à 600°C (pour la gamme de fréquences dont nous disposons), Le cercle II sera étudié dans la gamme de températures 400°C - 850°C environ, le cercle I pour des températures supérieures à 500°C.



Evolution de la courbe expérimentale pour une petite variation de température

fig.18

2.2.2 - *Identification des phénomènes physiques (polarisation diélectrique, conductivité électrique) et électrochimiques (polarisation d'électrode) correspondant à chaque arc de cercle obtenu.*

Les résultats qui seront exposés dans les deux chapitres suivants confirment ceux obtenus par PERFIL'EV (30), et complètent ceux de BAUERLE (29). La partie basse fréquence de la courbe expérimentale (le cercle I dans notre cas) correspond à la réaction d'électrode à oxygène, en effet :

- L'amplitude de cet arc de cercle varie notablement quand la pression d'oxygène change,

- Il est très sensible à la nature du métal constituant l'électrode (il peut même disparaître dans les conditions particulièrement favorables à la réaction d'électrode ; pression d'oxygène élevée et électrode en argent),

- Une augmentation importante du courant de mesure conduit également à une modification du cercle.

Les deux autres cercles par contre sont caractéristiques de l'électrolyte solide. Ces cercles ne dépendent, ni de la pression d'oxygène environnant l'échantillon, ni du courant de mesure, ni de la nature des électrodes (les résultats obtenus avec des électrodes en argent et des électrodes en platine sont identiques). BAUERLE a montré de plus que la résistance que l'on peut déterminer pour l'échantillon à partir du cercle II est proportionnelle au facteur géométrique de l'échantillon. Nous avons confirmé ce point en effectuant une mesure sur deux échantillons de même composition (ZSY 2), de même surface, et de longueurs respectives 8,38 mm et 4,50 mm. Le rapport des résistances d'électrolyte mesurées sur ces deux échantillons est égal au rapport des longueurs correspondantes à 4 % près.

CHAPITRE III

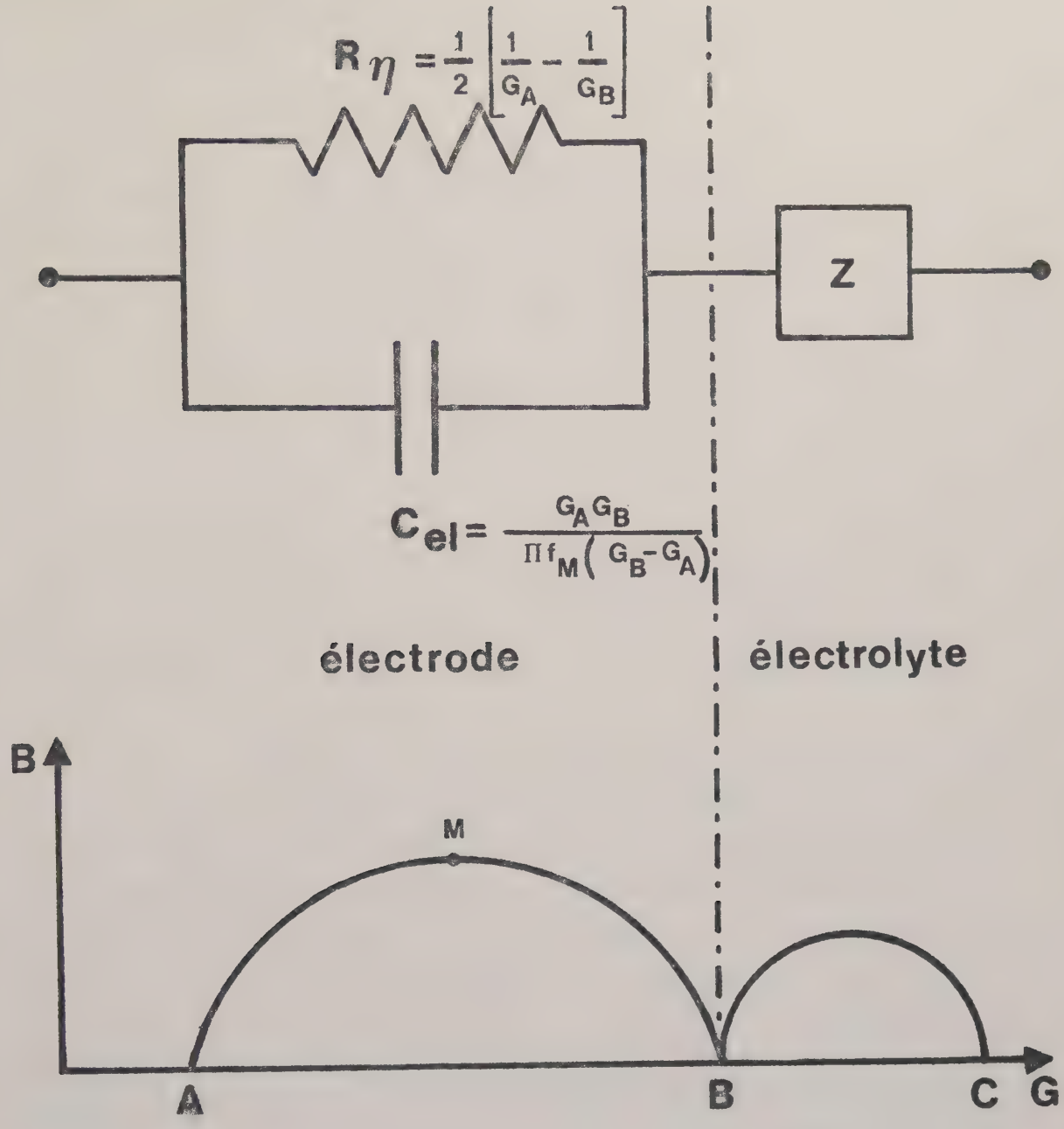
RESULTATS CONCERNANT LA REACTION D'ELECTRODE (CERCLE I)

Nous ne nous sommes pas proposés dans ce premier travail de mesurer les paramètres de la réaction d'électrode à oxygène, mais simplement de montrer l'intérêt du tracé des diagrammes d'admittance complexe en dégageant quelques résultats caractéristiques des électrodes de grande surface. L'argent et le platine ont été utilisés comme électrodes dans cette première étude. Les échantillons d'électrolytes ont été décrits dans le chapitre I.

3.1 - GENERALITES

Les résultats présentés au chapitre II, ont montré que les points expérimentaux correspondant à la réaction d'électrode se situent avec une bonne précision sur un arc de cercle (cercle I). Ce résultat permet de proposer pour la réaction d'électrode le modèle simple d'un circuit R-C parallèle (cf. Figure 19). Rappelons que ce modèle ne permet cependant pas d'expliquer le décalage observé du centre du cercle.

Les paramètres caractéristiques de la réaction d'électrode sont d'une part R_η et C_{el} (cf. figure 19) que nous appellerons résistance de polarisation et capacité d'électrode, sans préciser s'il s'agit d'une part de la résistance faradique et d'autre part de la capacité de double couche ou d'un autre effet capacitif lié au processus d'électrode. Ces paramètres R_η et C_{el} peuvent être déduits de la courbe



Circuit équivalent et courbe d'admittance de la réaction d'électrode

fig. 19

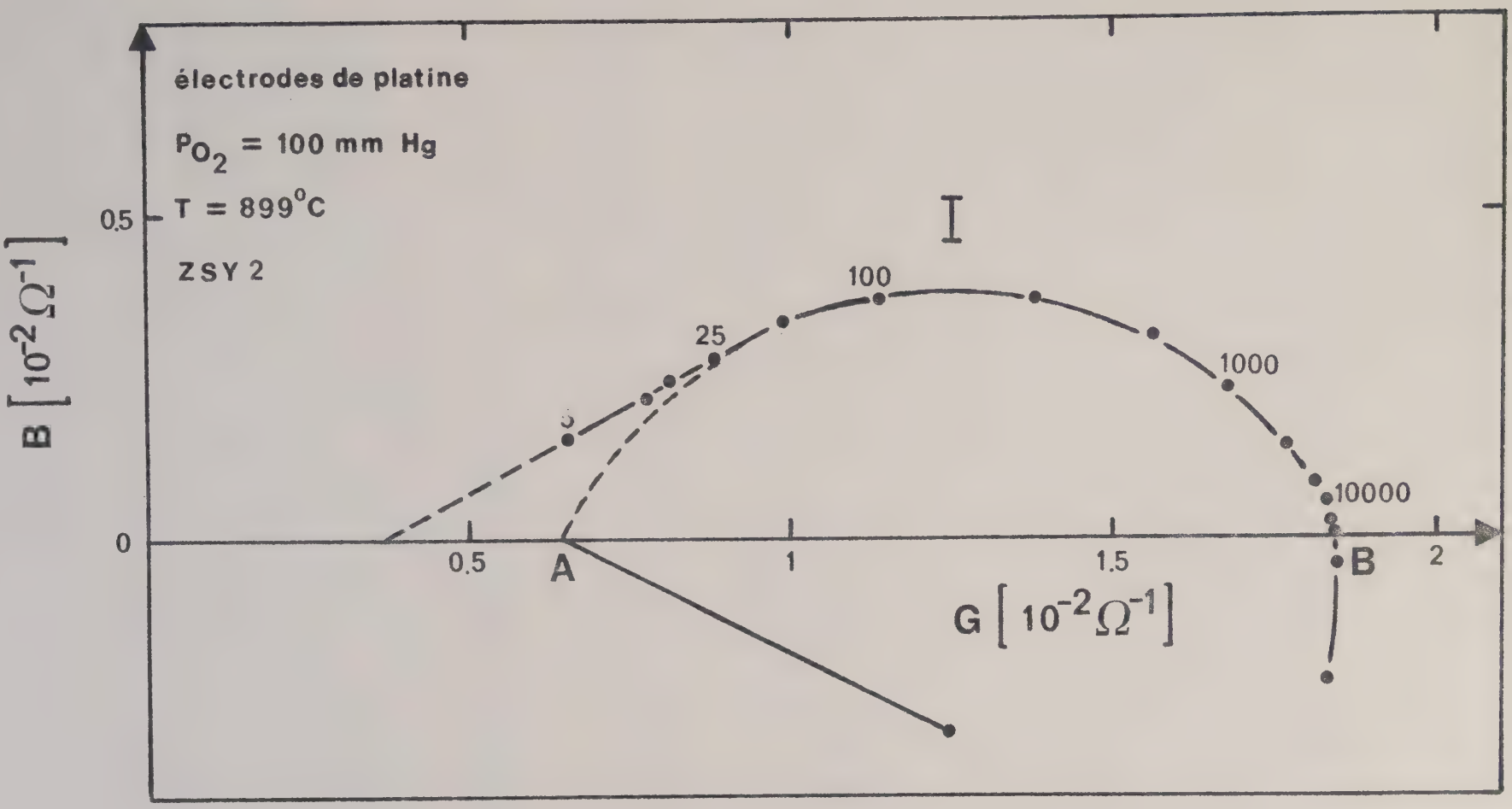
expérimentale en utilisant les relations

$$R_\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{G_A} - \frac{1}{G_B} \right) \qquad (1)$$

$$C_{el} = \frac{G_A \quad G_B}{\pi f_M \ (G_B - G_A)} \qquad (2)$$

f_M étant la fréquence correspondant au point M, (figure 19) et G_A et G_B les abscises des points A et B. Les relations tiennent compte du fait que la cellule comporte deux électrodes en série qui sont supposées identiques.

Expérimentalement, le point A obtenu en courant continu ne se situe pas toujours sur l'arc de cercle représentatif de la réaction d'électrode. Ce phénomène n'a pas été observé sur l'argent, mais seulement sur le platine pour des pressions d'oxygène moyennes ou pour des mélanges $CO-CO_2$. A titre d'exemple, nous avons montré sur la figure 20 un résultat expérimental où ce phénomène est bien mis en évidence. La partie basse fréquence de la courbe de réponse semble être constituée par une droite. Cette partie linéaire pourrait correspondre à une impédance de WARBURG souvent signalée en électrochimie (24 à 27). Cette impédance traduit l'existence d'un processus limitant, dû à la diffusion des espèces électroactives au niveau de l'électrode. Dans le cas des cellules que nous avons étudiées, l'amplitude de ce phénomène est faible. Habituellement, à partir de 5 Hz, les points se situent déjà sur l'arc de cercle observé. Dans ces conditions, il nous est apparu difficile d'en effectuer une étude plus précise. Pour nous affranchir de ce phénomène supplémentaire, nous avons systématiquement utilisé comme point A l'intersection de l'arc de cercle tracé à partir des points expérimentaux obtenus à des fréquences plus élevées, avec l'axe des réels.



Courbe d'admittance d'une électrode Pt, O_2/Zircone dans les conditions d'existence d'une partie linéaire à basse fréquence .

fig. 20

Signalons également que pour des températures supérieures à 900°C, la courbe expérimentale montre l'existence d'une inductance dont l'effet devient notable à partir 100 kHz. Nous avons pu vérifier, en particulier à l'aide d'un échantillon en graphite, que cet effet était dû à l'inductance de la sortie de l'appareil de mesure. Le calcul numérique montre que l'erreur due à cette inductance n'excède jamais 1 % sur les valeurs de R_η et C_{el}.

3.2 - *ELECTRODE D'ARGENT*

Les électrodes O_2, Ag/Zircone ont été étudiées par TANNENBERGER et SIEGERT (48) (49), et par MÖBIUS et ROHLAND (50) (51). Elles sont utilisées également dans diverses applications telles que les piles à combustibles (48) et les jauges à oxygène (52).

Les électrodes d'argent que nous avons étudiées étaient réalisées par dépôt d'une laque d'argent dont les caractéristiques ont été données au chapitre I.

3.2.1 - *Absence de surtension sous forte pression d'oxygène*

Les courbes expérimentales obtenues lorsque le gaz environnant les électrodes est de l'oxygène pur à la pression atmosphérique, mettent en évidence l'absence de surtension d'électrode. Le où les arcs de cercle observés correspondent uniquement à la polarisation de l'électrolyte (cercle II et III). Nous avons vérifié ce résultat en utilisant les tests décrits dans le précédent chapitre. L'arc de cercle (I) correspondant à la réaction d'électrode est réduit à basse température à un amas de points expérimentaux très voisins du point B, et à des températures moyennes à un petit segment de droite pratiquement confondu avec l'axe des réels, (figure 21).

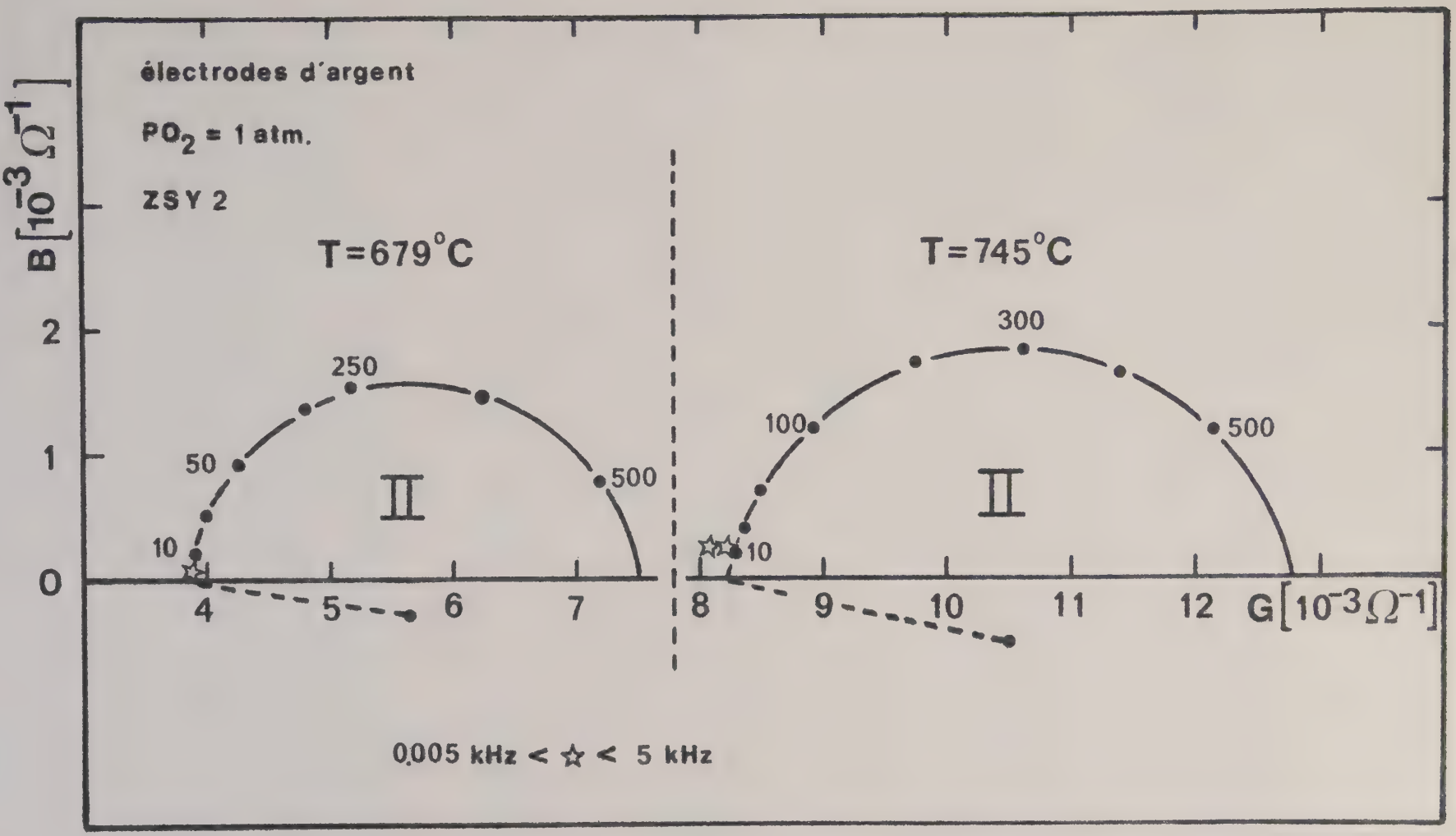


fig. 21

Courbe d'admittance d'une électrode d'Argent sous pression d'oxygène élevée

absence de cercle I

TANNENBERGER (48), dans une étude concernant les piles à combustible avait également montré dans le cas d'une électrode d'argent, l'absence de surtension due à la réaction d'électrode proprement dite.

Nos résultats corroborent également ceux obtenus par KLEITZ (31) avec une électrode ponctuelle. Ces résultats avaient mis en évidence une surtension beaucoup plus faible sur des électrodes d'argent que sur des électrodes de platine.

3.2.2 - *Etude en fonction de P_{O_2}*

Lorsque la pression d'oxygène décroît l'existence d'une surtension de l'électrode d'argent devient manifeste. En dessous d'une pression d'oxygène de l'ordre du mm il devient possible de tracer les arcs de cercles correspondants (cercle I), et d'étudier la variation des paramètres R_η et C_{el} en fonction de la pression partielle d'oxygène. Nous avons représenté sur la figure 22 quelques exemples des résultats obtenus lorsque le gaz de travail est un mélange Argon-Oxygène.

Les arcs de cercles sont parfaitement définis. Nous pouvons, conformément aux relations 1 et 2, calculer la résistance R_η et la capacité C_{el} correspondant au schéma électrique proposé. Les variations de ces deux paramètres en fonction de la pression d'oxygène sont représentées sur les figures 23 et 24. La variation linéaire de $\log R_\eta$ est représentée par une loi du type :

$$R_\eta = k\, PO_2^n$$

Expérimentalement, dans le cas étudié, $n = -\frac{1}{2}$ (à 5 % près). La variation de C_{el} est également monotone ; la capacité C_{el} croît lorsque P_{O_2} croît (cf. figure 24).

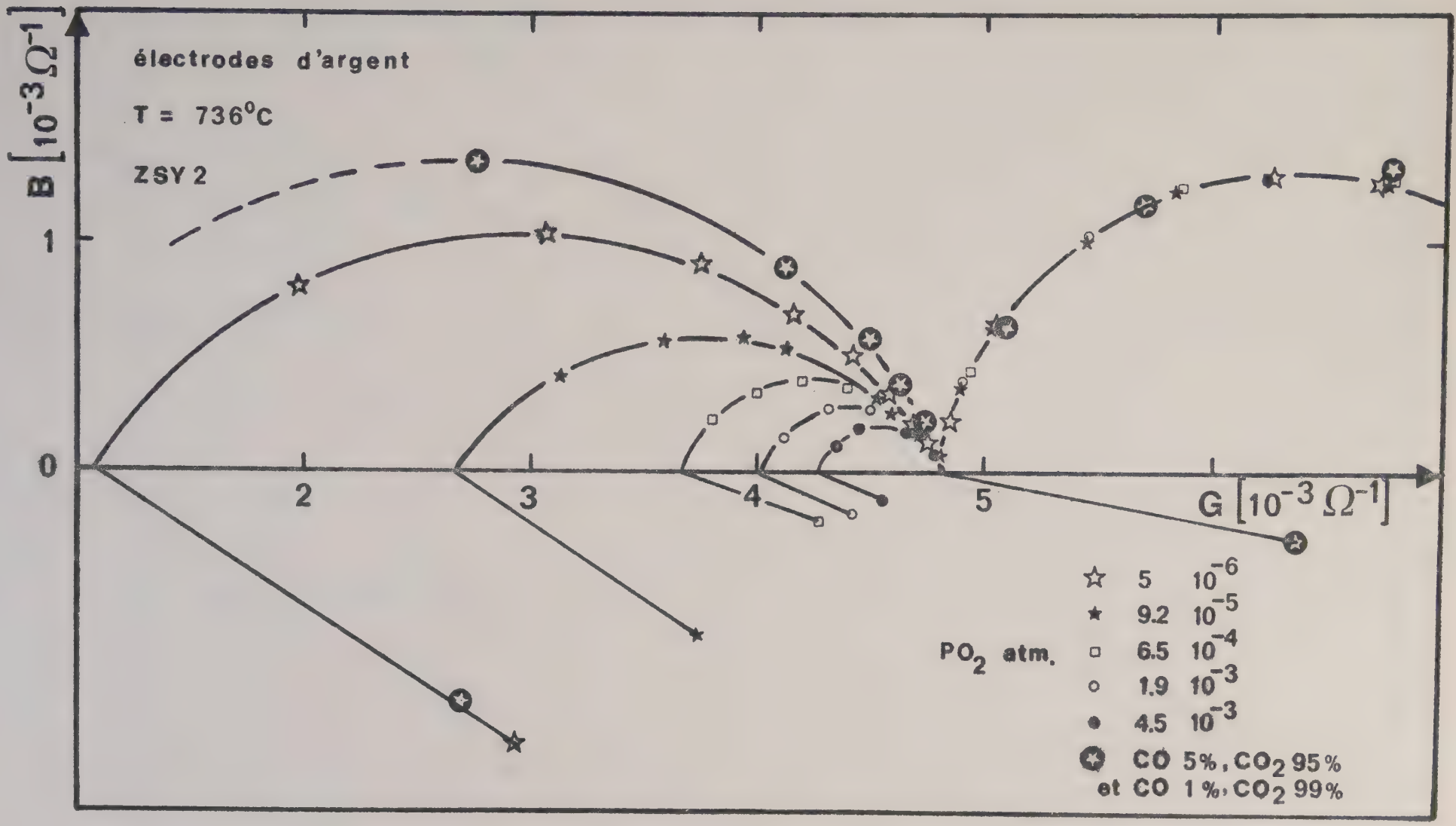
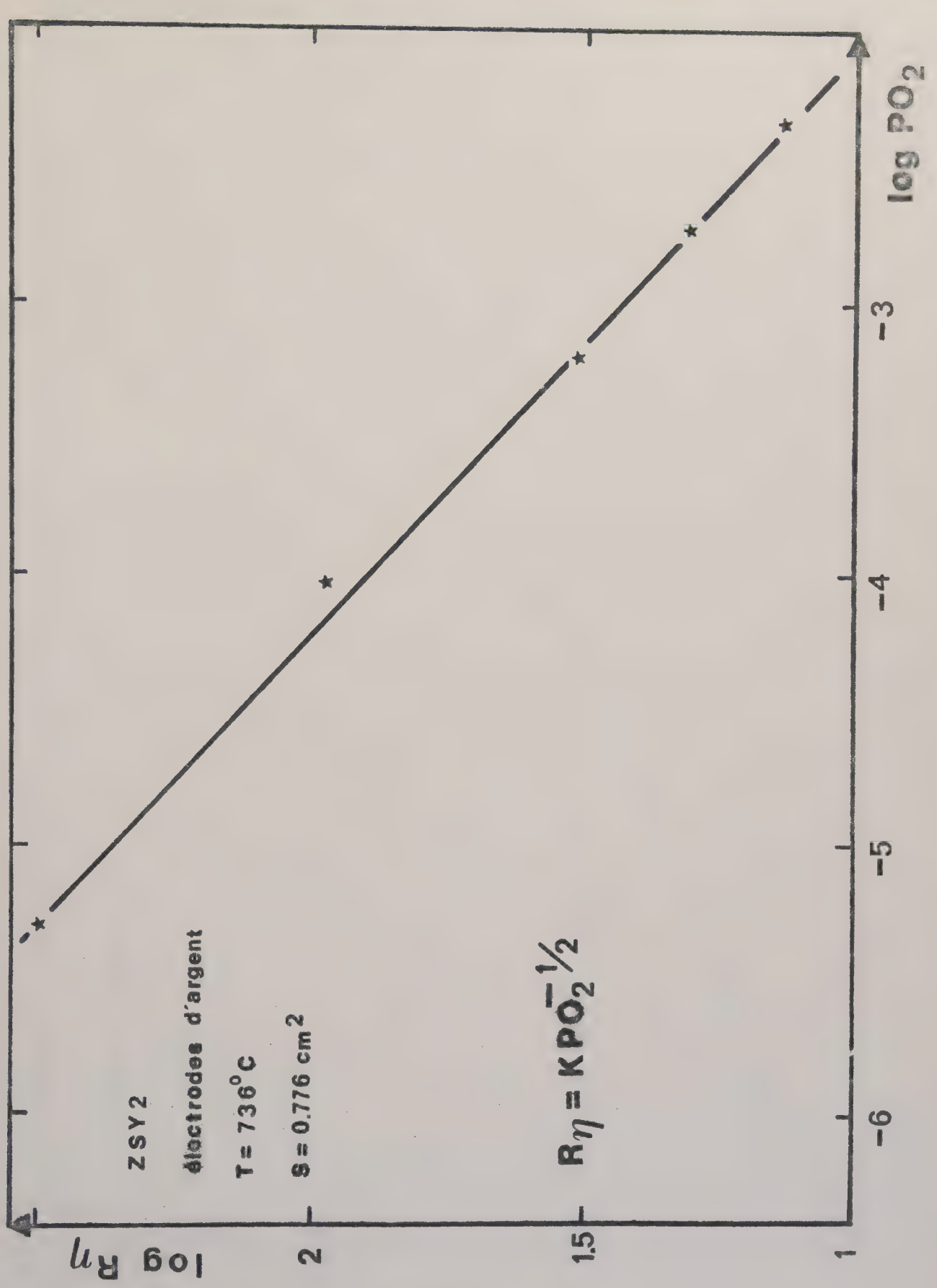


fig. 22

Evolution des courbes d'admittance en fonction de la pression d'oxygène pour une électrode d'argent



Variation de la résistance de surtension d'une électrode d'argent en fonction de la pression d'oxygène

fig. 23

Variation de la capacité d'électrode en fonction de la pression d'oxygène pour une électrode d'argent.

fig. 24

3.2.3 - *Etude en fonction de la température*

Les figures 25 et 26 montrent les variations des paramètres R_η et C_{el} avec la température. Comme précédemment ces paramètres ont été mesurés pour de faibles pressions d'oxygène (ici P_{O_2} est voisin de 5.10^{-6} atm). La variation de R_η en coordonnées d'ARRHENIUS est linéaire (figure 25). L'énergie d'activation correspondante est égale à 2,05 eV.

En échelle log-log, les variations de C_{el} en fonction de T ont été comparées sur la figure 26 aux résultats obtenus avec le platine. Le nombre de points expérimentaux est insuffisant dans le cas de l'argent pour que l'on puisse en déduire une loi de variation. Cependant les résultats sont compatibles avec l'existence d'un minimum bien observé dans le cas du platine.

3.2.4 - *Surtension des électrodes d'argent en présence de mélanges CO-CO_2*

La surtension obtenue sur les électrodes d'argent en présence de mélanges $CO_{(1\ \%)}$ - CO_2 $(99\ \%)$ et $CO_{(5\ \%)}$ - CO_2 $(95\ \%)$ est importante et correspond approximativement à celle observée sous très faible pression d'oxygène (figure 22). Les deux compositions étudiées donnent des arcs de cercles sensiblement confondus.

3.2.5 - *Discussion des résultats*

Les résultats présentés précédemment, notemment la loi de variation $R_\eta = k\ P_{O_2}^{-1/2}$, pourraient être interprétés comme résultant d'une dissolution dissociative de l'oxygène dans l'argent, la surtension de l'électrode étant due à la lenteur de l'apport d'oxygène atomique par diffusion. Une explication similaire avait déjà été proposée et développée par MÖBIUS (51). Cependant l'énergie d'activation (0,97 eV) prévue par cet auteur à partir des résultats de EICHENAUER

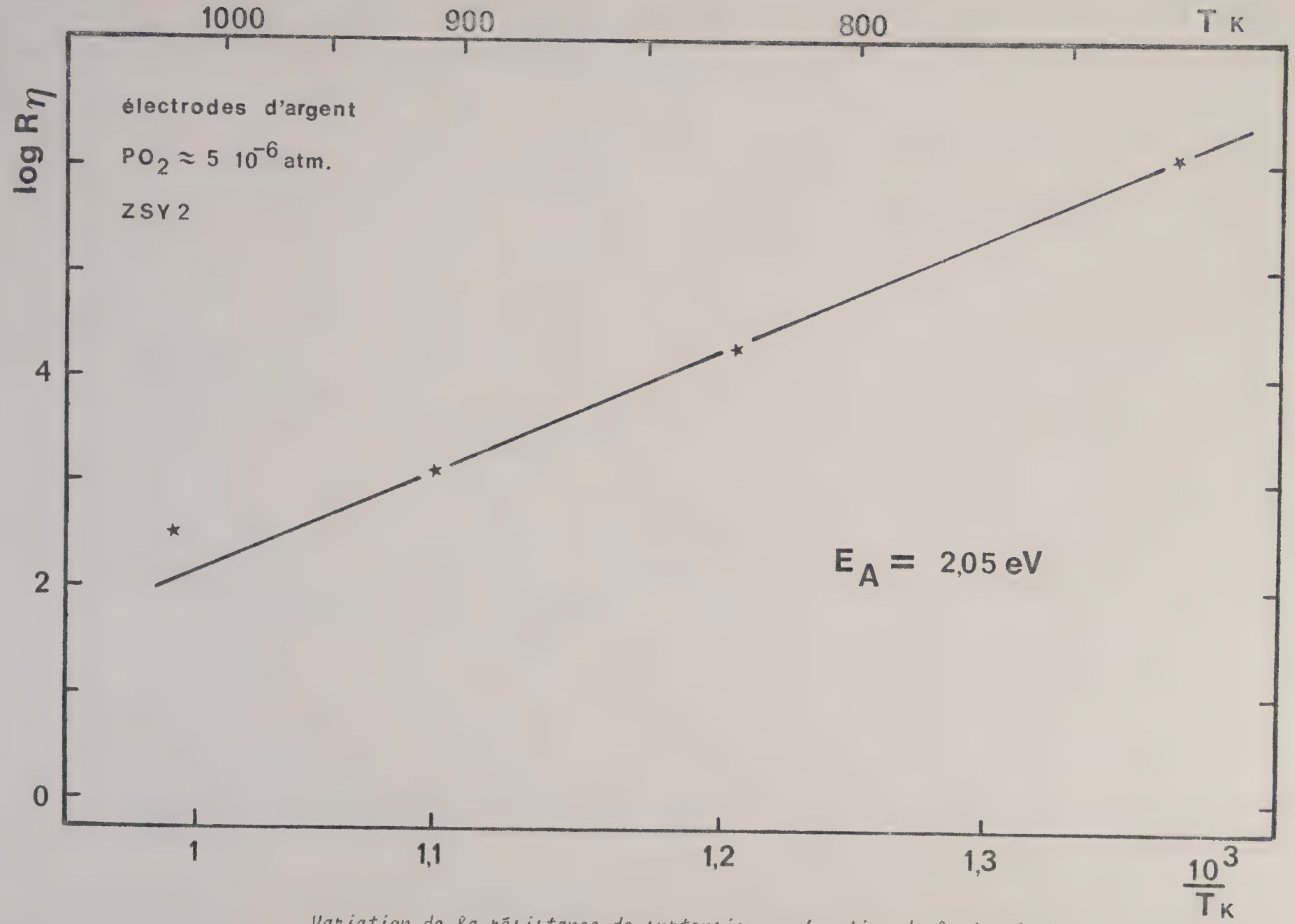


fig. 25

Variation de la résistance de surtension en fonction de la température

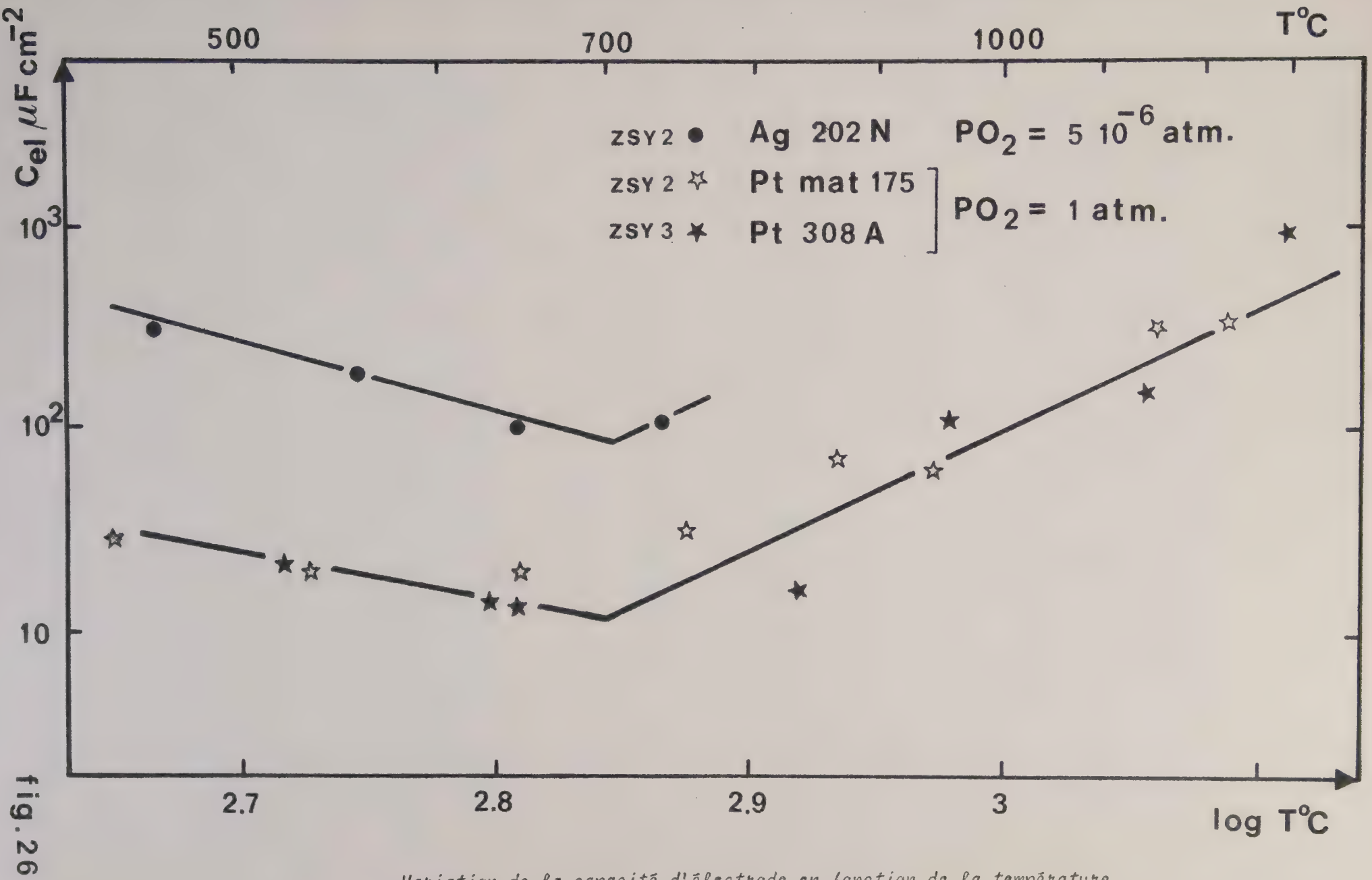


fig. 26

Variation de la capacité d'électrode en fonction de la température dans le cas de l'argent et du platine

et MULLER (53) ne correspond pas à la valeur expérimentale que nous avons trouvé (2,05 eV). L'écart entre ces deux valeurs est trop important pour que l'on puisse invoquer l'imprécision des mesures. Il est évident que nos résultats mettent en évidence un phénomène différent, mais il ne nous a pas été possible, avec les données expérimentales dont nous disposons, d'en proposer une explication.

3.3 - *ELECTRODES DE PLATINE*

L'électrode en platine est la plus couramment utilisée avec les oxydes électrolytes solides. Elle a fait l'objet d'assez nombreuses études que nous détaillerons dans la discussion qui suivra. Elle est également très utilisée dans les cellules de mesure de la pression partielle de l'oxygène (42, 54).

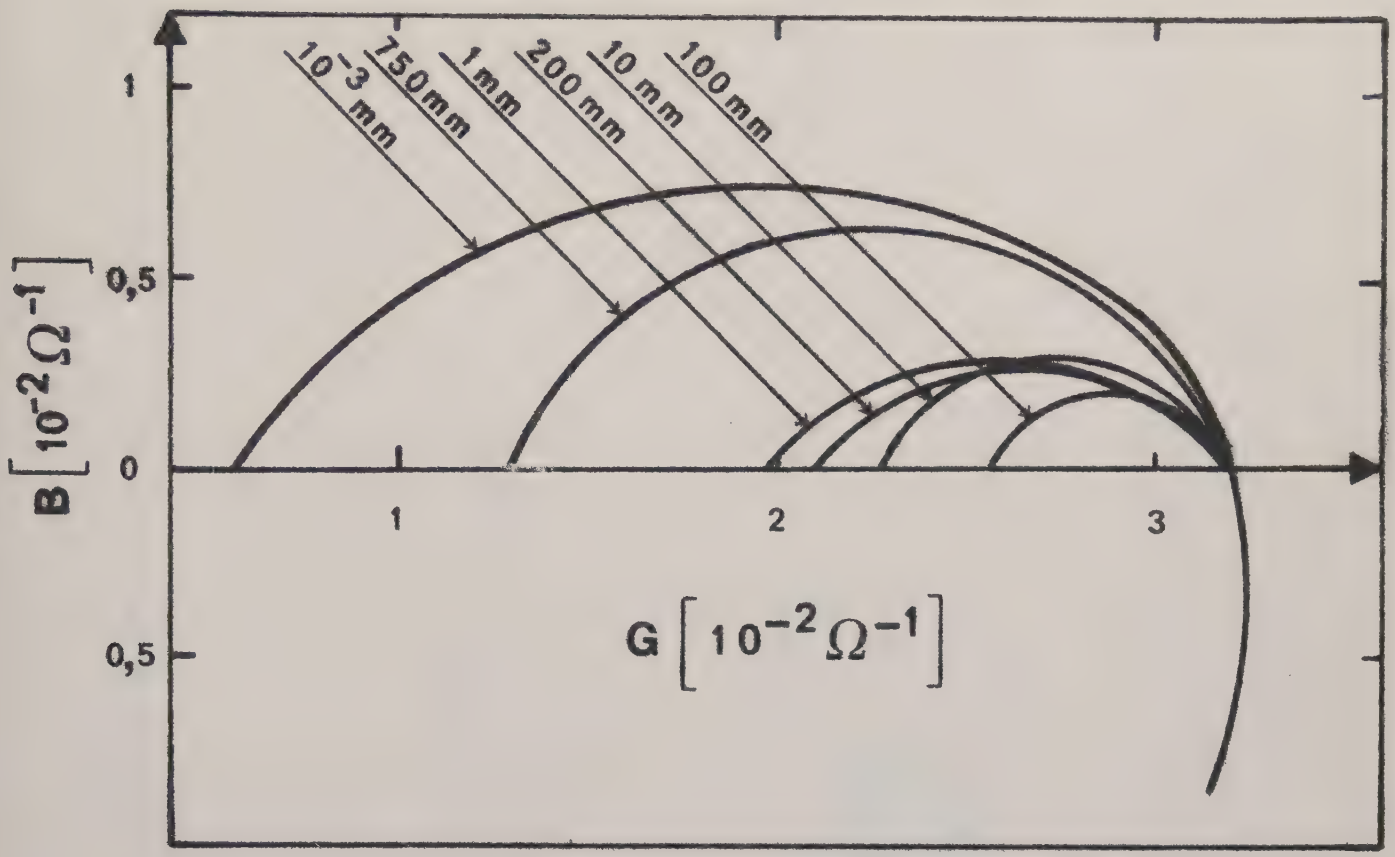
3.3.1 - *Evolution du point A en fonction de* P_{O_2}

Les arcs de cercle tracés avec une cellule du type

O_2, Pt / Zircone / Pt, O_2

montrent une variation non monotone de la position du point A en fonction de la pression d'oxygène. Le diamètre du cercle I passe par un minimum en fonction de P_{O_2}. La surtension d'électrode est minimale pour une certaine pression d'oxygène. Nous avons reproduit ces résultats sur la figure 27.

Un deuxième aspect caractéristique du comportement de l'électrode est sa "réponse" lente à une variation de la pression d'oxygène. Nous avons représenté sur la figure 28 l'évolution dans le temps de l'arc de cercle correspondant aux phénomènes d'électrodes (cercle I), après une variation de la pression d'oxygène de 60 à 10 mm Hg.



ZSY 2, T = 980°C , Pt Mat 175

Courbe d'admittance d'une électrode en platine pour différentes pressions d'oxygène

fig. 27

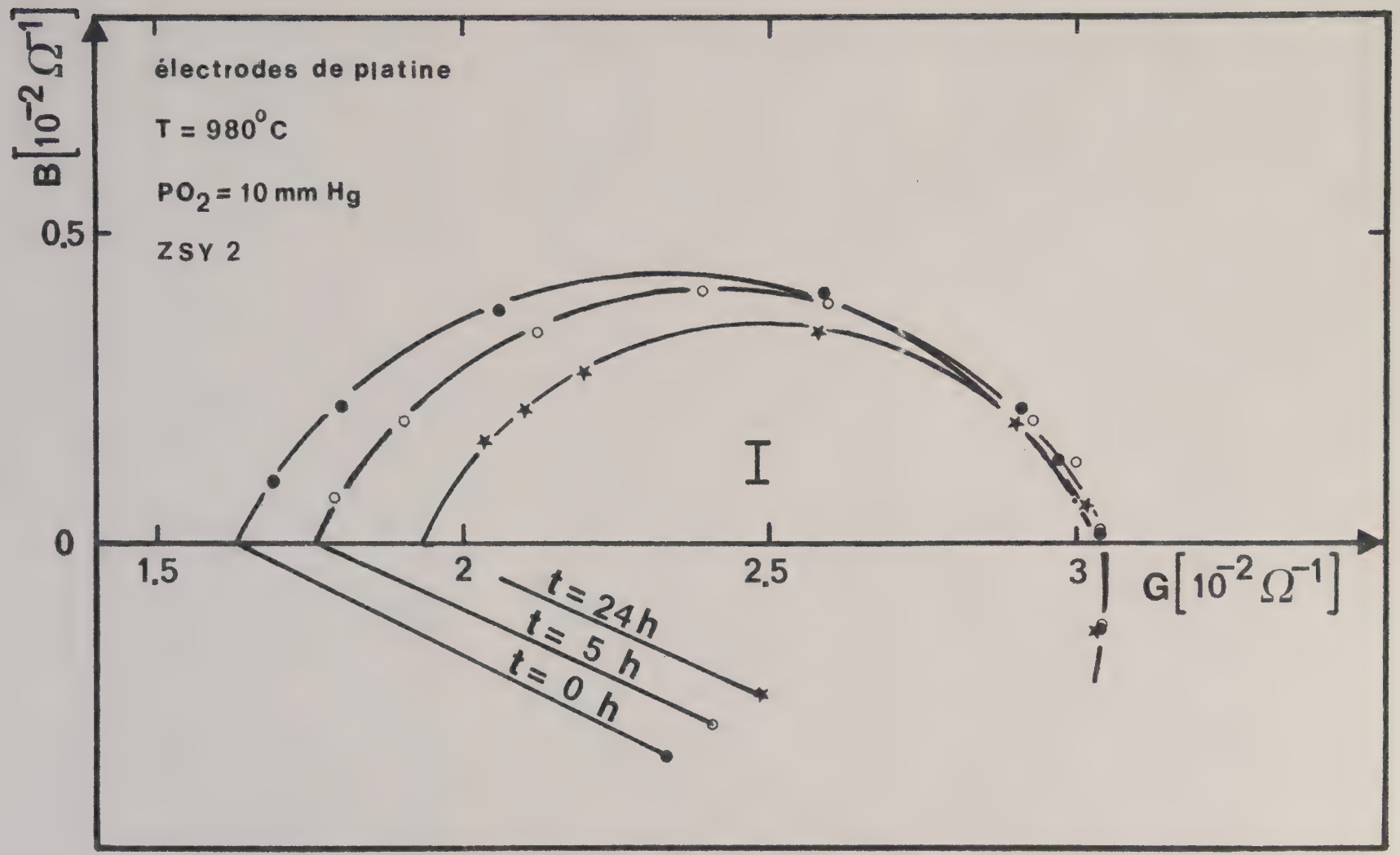


fig. 28

Evolution de la courbe d'admittance d'une électrode de platine en fonction du temps

Compte tenu des nombreux résultats expérimentaux publiés (55 à 64) mettant en évidence la formation d'oxydes de platine dans des conditions expérimentales voisines des nôtres, nous avons émis l'hypothèse que l'oxygène réagissait lentement sur le platine, avec formation d'un oxyde qui serait à l'origine du comportement décrit sur la figure 27. Nous nous sommes efforcé de vérifier ce point en effectuant trois études complémentaires décrites ci-dessous :

Dans une première étude, nous avons fait croître la pression partielle d'oxygène à partir de très faibles valeurs (de l'ordre de 10^{-6} atm), en effectuant les mesures d'impédance le plus rapidement possible (20 minutes par palier de pression) afin d'éviter l'évolution en fonction du temps mentionnée précédemment. Dans ces conditions le réseau d'arcs de cercle obtenu (figure 29) est analogue à celui observé dans le cas de l'argent ; l'évolution des paramètres est monotone avec la pression d'oxygène. Ce résultat peut s'interpréter en admettant que l'oxyde, dont on soupçonne la formation n'a pas le temps de se former dans les conditions décrites précédemment.

Dans une deuxième étude, nous avons fait circuler dans la cellule un courant continu de l'ordre de 500 mA, successivement dans les deux sens. Ce "traitement" a été déjà utilisé par différents auteurs (34) (65) (66) (67) pour améliorer les contacts aux électrodes ("formage" des électrodes). Les arcs de cercle I, après passage du courant, sont voisins de ceux observés précédemment, lors d'un accroissement rapide de la pression d'oxygène. Le courant de "formage" semble avoir réduit le composé qui est à l'origine du comportement anormal du platine. Un tel résultat peut s'interpréter en supposant que l'oxyde de platine peut être réduit par électrolyse, mais qu'il ne se forme pas par oxydation anodique si la durée de l'expérience est suffisamment courte.

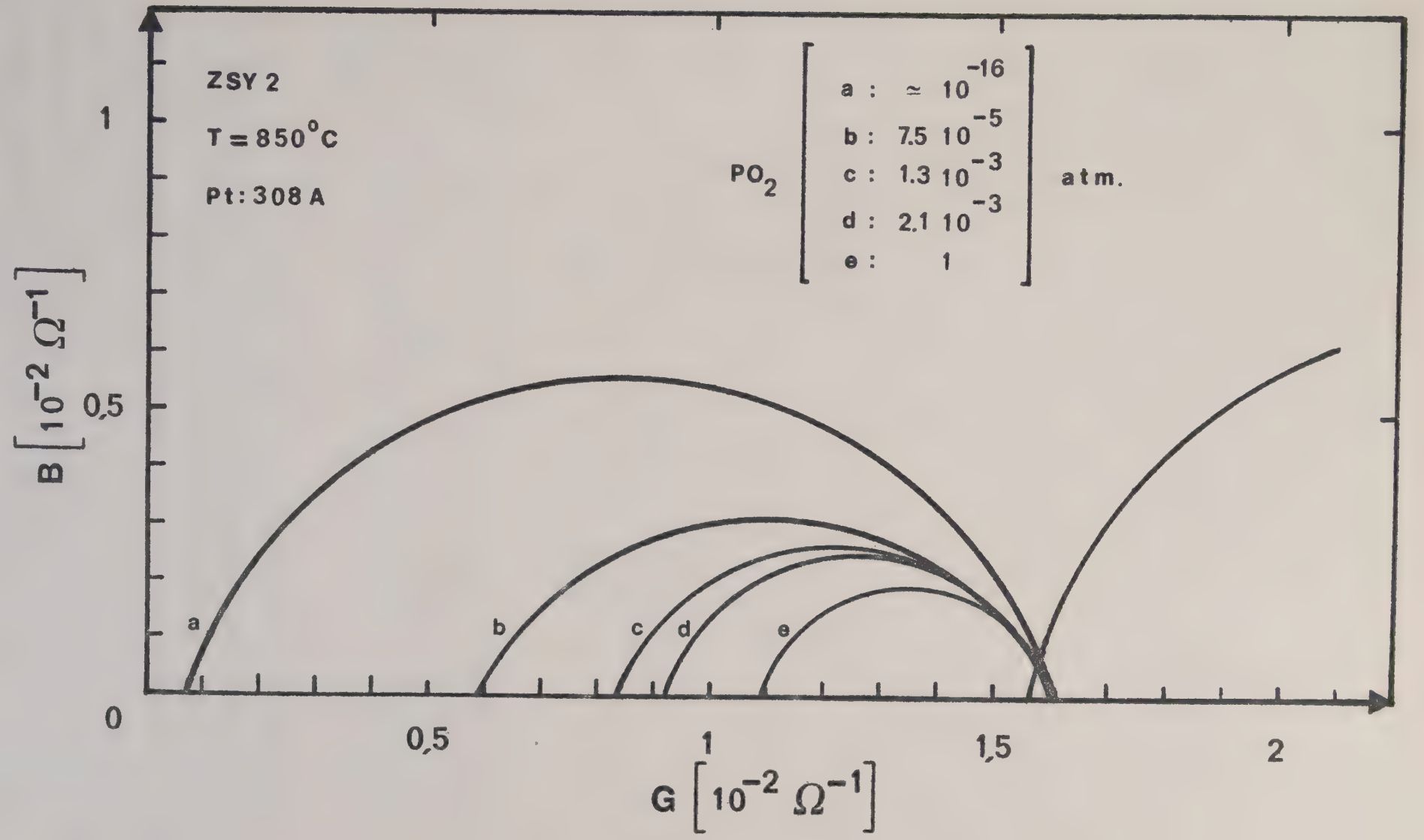


fig. 29

Courbe d'admittance d'une électrode de platine pour des augmentations rapides de la pression d'oxygène

Nous avons également étudié l'évolution, en fonction de la température, de la pression d'oxygène $P_{O_2\ min.}$ correspondant au minimum du rayon du cercle I (cf. figure 30). Les résultats obtenus sont indiqués sur le tableau VI.

TABLEAU VI

Echantillon type Z S Y 2 Platinage mat Degussa 175	
Température	$PO_{2\ min.}$
700°C	< 1 mm Hg
899°C	2mm Hg<PO_2<10 mm Hg
980°C	≃ 100 mm Hg

Ces résultats ne sont qu'approximatifs car il est difficile de déterminer avec précision $PO_{2\ min}$. L'évolution de cette pression qui croît avec la température est cependant conforme à ce que l'on peut attendre de l'évolution habituelle d'une pression de dissociation d'un oxyde.

Si l'on se réfère aux travaux de MÜLLER et ROY (68) qui semblent faire le point sur la thermodynamique des oxydes massifs de platine, aucun équilibre platine/oxyde de platine ne correspond à l'évolution de la pression d'oxygène indiquée dans le tableau VI. Nos points expérimentaux (T - $P_{O_2\ min.}$) se situent tous très nettement dans le domaine de stabilité du platine que l'on peut obtenir par extrapolation des résultats cités précédemment. Cependant de très nombreux résultats expérimentaux obtenus en particulier par FRYBURG

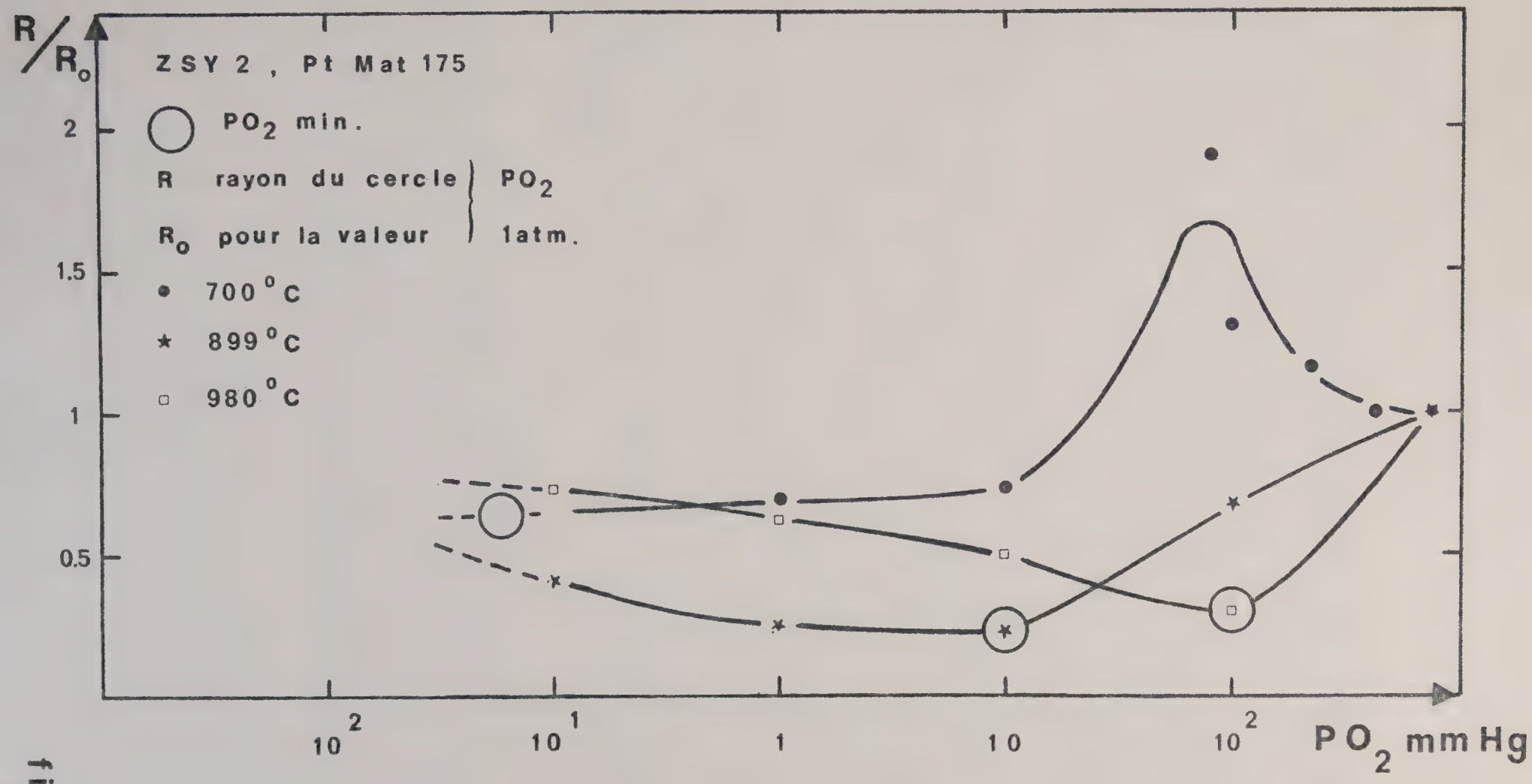


fig. 30

Evolution de la pression d'oxygène minimum pour différentes températures

et PETRUS (58) et ALCOCK et HOOPER (60), montrent que l'oxygène réagit sur la surface du platine dans les conditions de nos mesures. Ces auteurs ont en effet observé la présence de molécules PtO_2 dans le gaz environnant, et une volatilisation notable du platine due à la désorption de molécules PtO_2. Les résultats présentés font apparaître une quantité d'oxyde PtO_2 formée d'autant plus importante que la pression d'oxygène est plus élevée. Nos résultats expérimentaux pourraient s'expliquer en admettant que pour une pression d'oxygène inférieure à $P_{O_2\ min}$ le métal est libre de tout oxyde superficiel ; son comportement est alors "normal", c'est-à-dire similaire à celui de l'argent. Pour une pression d'oxygène supérieure à $PO_{2\ min}$ une couche d'oxyde superficiel d'autant plus importante que la pression d'oxygène est élevée, isolerait partiellement le métal de l'électrolyte solide. On expliquerait ainsi que la surtension recommence à croître lorsque la pression d'oxygène dépasse $PO_{2\ min}$. Toutefois il est à signaler que les auteurs cités précédemment n'observent pas de discontinuité pour une pression voisine de $P_{O_2\ min}$. Leurs expériences mettent en évidence la présence de molécules PtO_2 dans la phase gazeuse pour des pressions d'oxygène inférieures et supérieures à $P_{O_2\ min}$. Signalons que PERFIL'EV et PAL'GUEV (65) (66) avaient également suggéré que les oxydes de platine pourraient intervenir pour bloquer partiellement la réaction d'électrode à oxygène.

BUSCH (59) a montré par ailleurs que les oxydes de platine se forment très lentement ce qui correspondrait à l'évolution décrite sur la figure 28. Bien que les conditions expérimentales choisies par cet auteur aient été différentes des nôtres (t = 550°C), ce dernier point pourrait constituer une confirmation supplémentaire à la formation d'un oxyde superficiel dans les conditions de nos mesures.

3.3.2 - *Variation de R_η et C_{el} avec la température*

Compte tenu du comportement anormal décrit précédemment en particulier de la lente évolution en fonction du temps et de l'incertitude concernant l'interprétation du phénomène, il nous a semblé trop aléatoire, dans cette première approche, de faire une étude précise de l'évolution des paramètres C_{el} et R_η en fonction de la pression d'oxygène.

Nous avons indiqué sur les figures 26 et 31, l'évolution de R_η et C_{el} avec la température lorsque l'électrode est en équilibre avec une pression d'oxygène égale à une atmosphère.

Il a été remarqué sur la figure 26 que la capacité C_{el} passe par un minimum à une température qui ne semble pas dépendre de la nature de l'électrode. L'existence d'un minimum de la capacité avec la température est fréquemment observée dans les cellules à électrolytes solides (69) (70). L'explication habituellement proposée repose sur l'influence des impuretés dissoutes dans l'électrolyte sur la double couche aux électrodes (71). Il ne nous semble pas, compte tenu des arguments discutés plus loin (cf. § 3.4) que cette explication puisse correspondre à notre cas. L'influence importante de la pression d'oxygène sur la capacité indique que le phénomène dépendrait plutôt de la concentration de l'oxygène neutre à l'électrode que de la répartition des ions dans l'électrolyte.

3.3.3 - *Surtension des électrodes de platine en présence de mélanges $CO-CO_2$*

La figure 32 montre les courbes caractéristiques de la réaction d'électrode en présence de divers mélanges $CO-CO_2$. L'évolution du point B observé sur ces courbes correspond au vieillissement de l'électrolyte que nous discuterons au chapitre IV.

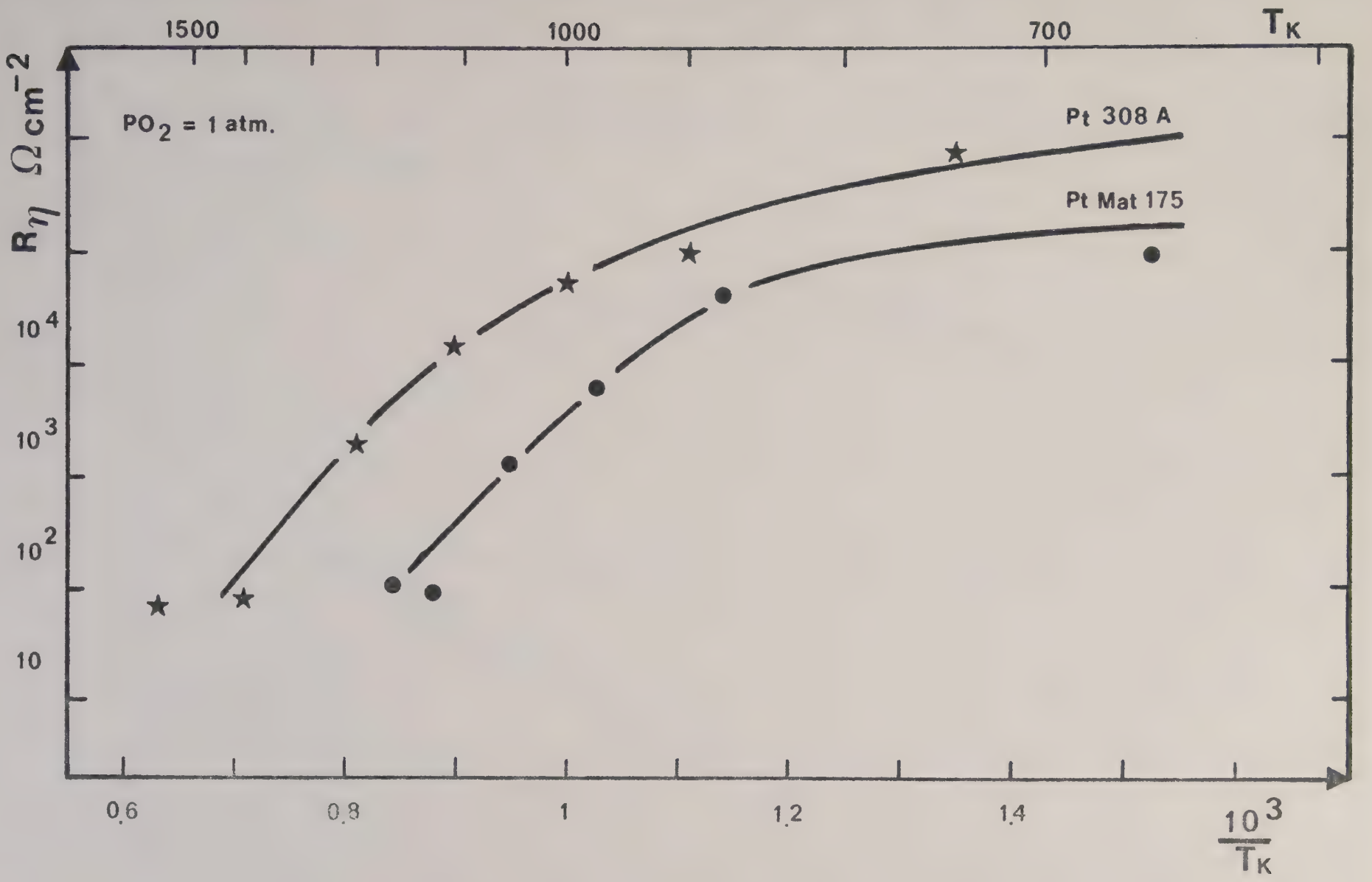


fig. 31

Variation de la résistance de surtension en fonction de la température pour deux électrodes de platine

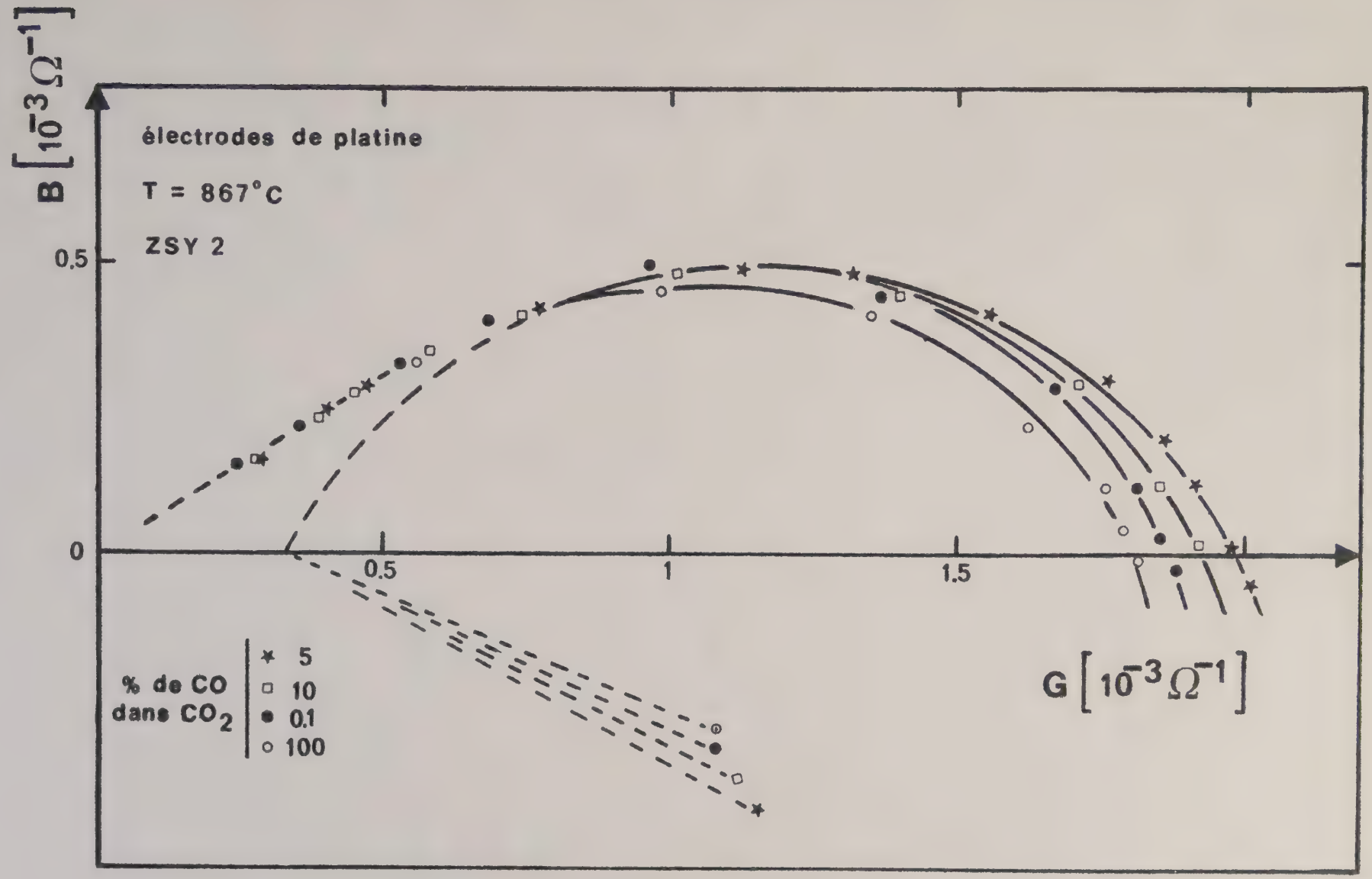


fig.32

Courbes d'admittance d'une électrode de platine en présence de différents mélanges CO/CO_2

3.4 - *DISCUSSION GENERALE*

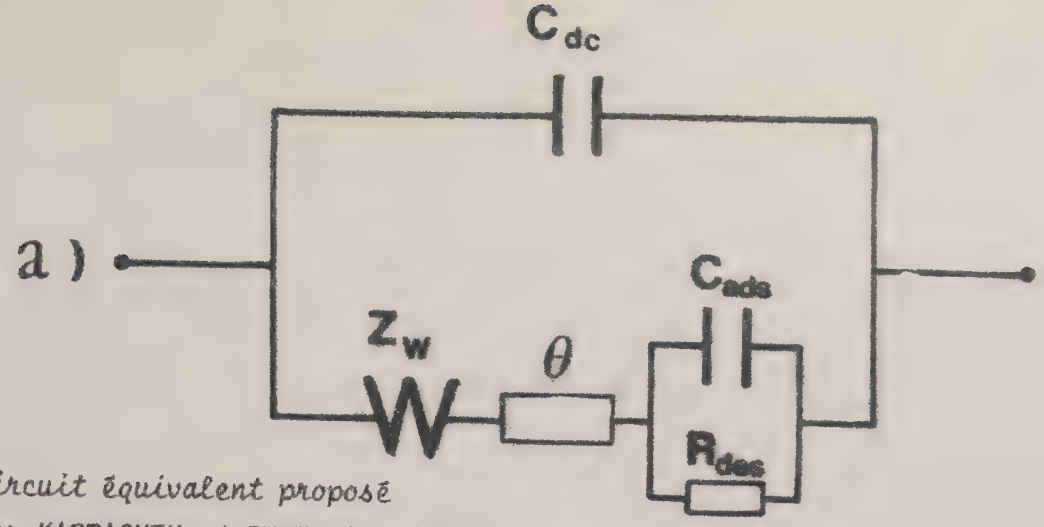
Les études faites jusqu'à ce jour, notamment par l'équipe de KARPACHEV sur la détermination et l'étude en fonction de la fréquence des résistances et des capacités de la réaction d'électrode à oxygène ont conduit à proposer de nombreux circuits électriques équivalents. Nous avons représenté sur la figure 33 deux modèles électriques équivalents, proposés par KARPACHEV et PERFIL'EV (45) L'VOV, LOMOVA et GUSHCHINA (47).

L'interprétation de la réaction d'électrode à oxygène est cependant actuellement très confuse. Afin de comparer les résultats expérimentaux publiés, nous avons résumé sur le tableau VII (cf. page suivante) les valeurs des résistances et des capacités obtenues par différents auteurs sur des oxydes électrolytes solides. Comme nous l'avons signalé précédemment, MÖBIUS (51) a proposé d'interpréter la surtension d'une électrode d'argent comme résultant de la lenteur de la diffusion de l'oxygène à travers le métal ; TANNENBERGER (48) (49) au contraire a montré que ce phénomène n'était pas limitant. KRÖGER (73) a décrit la surtension d'une électrode en platine comme résultant de la diffusion de l'oxygène à travers ce métal, alors que les résultats de NORTON (74) et HARTMANOVA (75) montrent clairement que le platine est imperméable à l'oxygène. L'extrapolation à des températures voisines de 1000°C des résultats donnés récemment par VELHO et BARTLETT (76) confirment également cette conclusion. ETSELL et FLENGAS (77) pour leur part pensent que l'apport d'oxygène au contact triple se fait par diffusion moléculaire à travers les pores du revêtement métallique, et que cette diffusion constitue l'étape limitante de la réaction d'électrode. Cette interprétation serait en accord avec les résultats de KARPACHEV et FILAJEV (78) (79) qui ont montré que la surtension d'électrode décroît lorsque la longueur de la ligne de contact triple augmente.

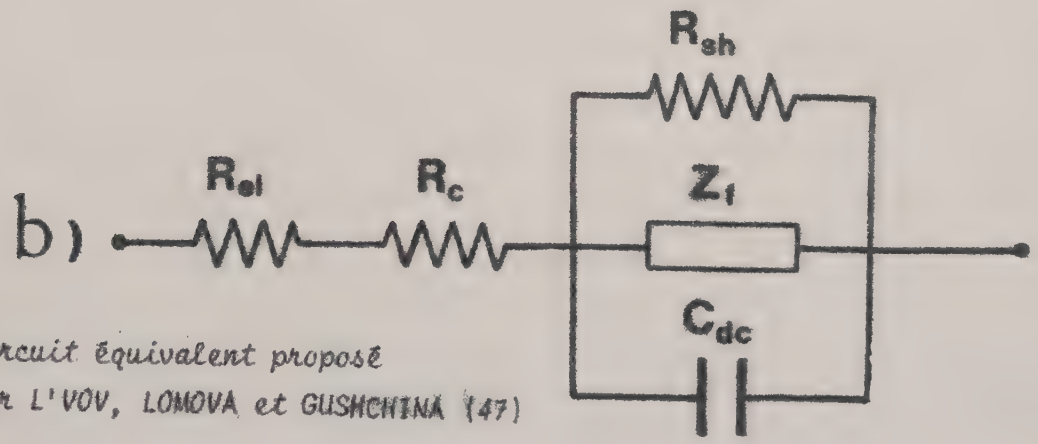
Auteurs	Chaîne	Températures	Résultats expérimentaux	Conditions expérimentales
PERFIL'EV MV PALGUEV SF (88)	O_2, Pt/CeO_2 - CaO 15 % CeO_2 - SrO 15 % CeO_2 - La_2O_3 15 %	650 - 900°C	C_{dc} = 3 - 8 µF/cm^2 courant d'échange $i_o = 8 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ E = Energie d'activation de σ	Feuille de platine poreuse prétraitée par courant de formage.
PERFIL'EV MV PALGUEV SF KARPACHEV SV (89)	O_2, Pt/ZrO_2, CaO 15 %	700 - 800°C	C_{dc} = 12,5 µF/cm^2 $R_{réaction}$ = 30 Ω.cm^2 (mesure en $\sim f > 6.10^4$) En transitoire C_{dc} = 6,8 - 8,8 µF/cm^2	Dépôt de platine poreux.
FILJAEV AT KARPACHEV SV PAL'GUEV SF (37)	Ar, Pt/ZrO_2, CaO 15 %	1020°C	C_{dc} > 25 µF/cm^2	Fil noyé dans la masse de l'électrolyte fritté.
FILJAEV AT KARPACHEV SV REMEZ (89)	Ag ou Pb fondus / ZrO_2, CaO 15 %	400 - 600°C	$C_{dc} = 20 \pm 3$ µF/cm^2 constante dans la gamme de températures	Contact avec une goute de métal fondu.
KARPACHEV SV PERFIL'EV MV (45)	CO, Pt/ZrO_2, Y_2O_3 10 %	829°C	C_{dc} = 54 µF/cm^2 R_η = 0,6 Ω.cm^2 $C_{adsorption}$ = 300 µF/cm^2 $R_{désorption}$ = 100 Ω.cm^2	Six fils de platine pressés sur la surface de l'électrolyte et cofrittés.
HARTUNG R MOBIUS HH (14)	ZrO_2 - CaO ZrO_2 - Y_2O_3	900 - 1100°C	$C_{dc} \sim 1$ µF/cm^2	Poudre de platine frittée.
LVOV AL LOMOVA EP GUSCHINA EN (47)	H_2 ou Ar, Pt/ZrO_2, CaO 15 %	900 - 1100°C	C_{dc} croît quand T croît de 1 à 7 µF/cm^2	Fil noyé dans la masse de l'électrolyte fritté.
BAUERLE JE (29)	O_2, Pt/ZrO_2, Y_2O_3 10 %	400 - 800°C	60 - 160 µF/cm^2	Dépôts de platine.

TABLEAU VII

Résultats publiés concernant les valeurs
des paramètres de la réaction d'électrode



Circuit équivalent proposé
par KARPACHEV et PERFIL'EV (45)



Circuit équivalent proposé
par L'VOV, LOMOVA et GUSHCHINA (47)

a

C_{dc} = Capacité de double couche

Z_W = Impédance de Warburg

θ = Impédance faradique

C_{ads} = Capacité d'adsorption

R_{des} = Résistance de désorption

b

R_{el} = Résistance de l'électrolyte

R_c = Résistance de contact

R_{sh} = Résistance de shunt

Z_f = Impédance complémentaire

C_{dc} = Capacité de double couche

Circuits équivalents proposés par différents
auteurs pour l'électrode O_2, Pt/Zircone stabilisée

fig. 33

PERFIL'EV et PAL'GUEV (80) ont proposé également d'interpréter la surtension de l'électrode à oxygène comme résultant de la lenteur de la diffusion de l'oxygène atomique dans l'électrolyte.

Une des causes de cette confusion est à rechercher surtout dans les conditions expérimentales de mesure des paramètres. La plupart des études d'électrodes du type Pt/ZrO_2 ont été conduites en effet sans séparer le comportement capacitif de l'électrode de celui de l'électrolyte. Les mesures sont habituellement effectuées à l'aide d'un pont, qui compare l'impédance de la cellule étudiée à un simple circuit R C parallèle, et ceci dans une gamme de fréquences restreinte. Les résultats sont interprétés en assimilant, à l'équilibre, la capacité du circuit de référence à la capacité de l'électrode ; compte tenu des résultats que nous présentons, en particulier de ceux qui seront développés dans le quatrième chapitre, ces conclusions risquent fort d'être erronées, par suite du comportement diélectrique de l'électrolyte. Une autre cause de désaccord pourrait provenir de la réalisation même des électrodes étudiées. Certaines étant "en contact" avec la phase gazeuse environnante, d'autres au contraire étant noyées dans l'électrolyte (47) (45). Dans ce dernier cas, les phénomènes d'apport d'oxygène neutre à l'électrode sont beaucoup plus lents, et l'effet dû à la diffusion de l'oxygène est certainement plus notable.

D'une façon générale, l'étude des capacités de double couche dans les électrolytes solides a donné lieu à des interprétations très diverses et parfois contradictoires. Aucune synthèse n'a pu être réalisée jusqu'alors. Les interprétations proposées mettent en jeu,

- soit un blocage des porteurs de charges à l'électrode (6, 8, 81, 82),

- soit l'existence de couches superficielles ayant un comportement électrique différent de celui de la masse de l'électrolyte

(83) (84), ou l'existence d'une couche d'air (air gap), isolant partiellement l'électrode de l'électrolyte (85).

Si l'on se réfère au modèle classique de la charge d'espace la longueur de DEBYE, L_D, habituellement utilisée pour caractériser la capacité correspondante est de la forme :

$$L_D = \left| \frac{\varepsilon_r \ \varepsilon_o \ k \ T}{2 \ e^2 \ \ n_o} \right|^{1/2}$$

ε_r étant la constante diélectrique du matériau.

ε_o est la permitivité du vide, k est la constante de BOLTZMANN.

T est la température absolue et e la charge élémentaire

n_o représente la densité des porteurs mobiles

L_D peut être considérée comme une valeur moyenne de l'épaisseur de la charge d'espace. L'application numérique au cas de la zircone donne

$$L_D \simeq 1 \ \text{Å}$$

La faible valeur de la longueur de DEBYE dans le cas de la zircone, résulte de la très forte concentration en porteurs ioniques. Le fait que L_D soit de l'ordre de l'Angström, donc inférieur à la distance $Zr^{4+}O^{2-}$ dans la maille cristalline, prouve que la charge d'espace ne s'étend pas au delà du deuxième plan cristallin. Le modèle même d'une charge d'espace ne serait donc pas applicable à des électrolytes aussi concentrés. Si une capacité de double couche dans l'électrolyte était observée, elle serait plus du type "couche de HELMOLTZ", et ne ferait intervenir que le premier plan cristallin immédiatement voisin de l'interface. Une conclusion de ce type a été également proposée, initialement par RALEIGH et CROWE (91) pour l'électrode Pt/AgBr et également pour l'iodure d'argent (86).

Les études récentes de MITOFF et CHARLES (72), HULL et PILLA (86) ont mis par ailleurs en lumière l'influence prépondérante du processus d'adsorption. Ce processus, en l'occurence l'adsorption de l'oxygène atomique, avait également été choisi par KLEITZ (31) pour expliquer les surtensions observées sur une électrode ponctuelle. Un mécanisme mettant en jeu une couche d'oxygène adsorbée à l'interface Me/électrolyte pourrait également être invoquée pour expliquer nos résultats expérimentaux. L'influence notable de la pression d'oxygène observée est compatible avec une interprétation de ce type. Toutefois nos résultats sont encore trop incomplets pour qu'il nous soit possible de donner une interprétation définitive.

Il ne nous paraît pas non plus raisonnable, à ce niveau de proposer une interprétation concernant la résistance de surtension R_η.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA POLARISATION DE L'ELECTROLYTE

INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, la variation de l'admittance complexe de l'électrolyte se traduit par l'existence de deux arcs de cercle (II et III).

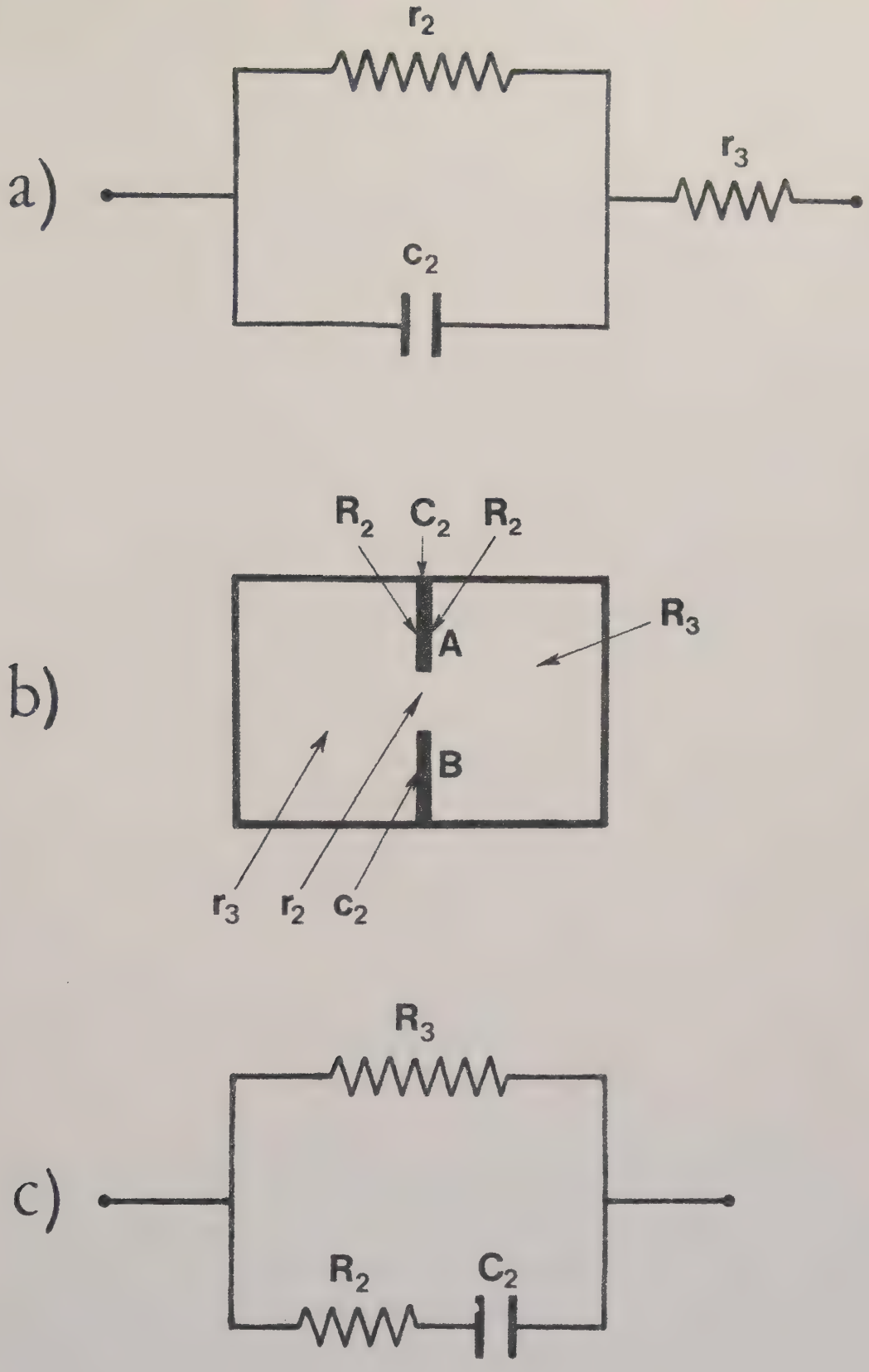
L'arc de cercle II est parfaitement défini, ce résultat nous permet de décrire la variation de l'admittance de l'électrolyte dans la gamme de fréquences correspondante, à l'aide d'un circuit électrique équivalent simple, analogue à ceux que nous avons utilisés jusqu'alors.

L'arc de cercle III, par contre, n'est que très incomplètement décrit dans la gamme de fréquences que nous avons explorée ; les paramètres correspondant du circuit électrique équivalent ne peuvent alors être qu'estimés.

4.1 - CHOIX D'UN CIRCUIT EQUIVALENT (CERCLE II)

Le choix du circuit équivalent traduisant les variations d'admittance du cercle II n'est évidemment pas univoque. Il est possible de proposer à priori, divers modèles.

Un matériau fritté impur comportant une phase intermédiaire séparant partiellement les grains homogènes, peut être décrit par la figure 34b. Sur ce schéma le domaine AB traduit globalement les



Circuits électriques équivalents pour l'électrolyte

a) selon BAUERLE (29)

c) circuit proposé

b) signification des paramètres

fig. 34

zones de contacts de grains, libre de toute phase intermédiaire. Cette phase intermédiaire est, comme il sera vu plus loin, supposée moins conductrice que la zircone.

BAUERLE (29) a proposé pour traduire les variations d'admittance correspondant au cercle II, le circuit équivalent décrit sur la figure 34a ; r_3 représente la résistance de l'électrolyte à l'intérieur même des grains, r_2 la résistance de contact entre les grains non séparés par une phase intermédiaire (domaine A B), c_2 est la capacité résultant des propriétés diélectriques de la phase intermédiaire présente aux joints de grains. Les paramètres r_2, r_3 et c_2 sont déterminés à partir des courbes expérimentales (figures 16 et 19) par les relations :

$$r_2 = \frac{1}{G_B} - \frac{1}{G_C}$$

$$r_3 = \frac{1}{G_C}$$

$$c_2 = \frac{G_B \cdot G_C}{2\pi f_M (G_C - G_B)}$$

Il est possible de proposer a priori un autre circuit équivalent qui rende également compte des résultats expérimentaux. Ce circuit est représenté sur la figure 34c : R_3 correspond ici à la résistance de l'électrolyte dans les zones où il est exempt de phase intermédiaire. Cette résistance tient compte de la constriction des lignes de courant dans le domaine AB indiqué sur la figure 34b. Il est possible, de définir un facteur géométrique qui tienne compte de cette constriction des lignes de courant. La résistance R_3 est alors donnée par la formule

$$R_3 = \rho \; F$$

où ρ est la résistivité de l'électrolyte
et F, ce facteur géométrique qui dépend de la grosseur, de la forme des grains, et de la fraction de l'aire de contact entre les grains non occupée par la phase intermédiaire.

R_2 représente dans ce schéma la résistance électrique de la partie des grains en contact avec la phase intermédiaire non conductrice où la migration des ions se trouve bloquée. C_2 est une capacité associée non seulement à la capacité géométrique de cette seconde phase comme BAUERLE l'avait proposé, mais également à l'accumulation des ions qui résulte de leur blocage.

Cette description a l'avantage d'éviter une difficulté rencontrée par BAUERLE. La valeur expérimentale de la capacité (C_2) déterminée par cet auteur est en effet trop importante (5µF/cm) pour pouvoir être exclusivement associée à la phase intermédiaire présente. A partir de cette valeur, cet auteur calcule en effet une épaisseur de la phase intermédiaire égale ou inférieure à 7 Å.

Comme BAUERLE le signale, cette valeur ne peut correspondre à l'existence d'une phase définie et, en particulier, isolante.

Signalons toutefois que notre modèle n'est pas non plus exempt de critique : en particulier, le facteur géométrique F introduit, est une fonction de la fréquence.

Dans ce deuxième circuit équivalent, les paramètres R et C sont déterminés par les équations.

$$R_2 = \frac{1}{G_C - G_B}$$

$$R_3 = \frac{1}{G_B}$$

$$C_2 = \frac{G_C - G_B}{2\pi f_M}$$

Comparaison des deux circuits proposés

Afin de comparer les deux circuits équivalents (figures 34a, 34c) nous avons étudié les variations en fonction de la température des paramètres r, c, R et C, tels qu'on peut les calculer à partir des formules précédentes sur l'échantillon ZSY 2. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 35, 36, 37. Ces résultats militent en faveur de notre modèle, en effet :

- contrairement à la capacité c_2 correspondant au modèle de BAUERLE, la capacité C_2 associée à l'existence de la phase intermédiaire dans notre modèle décroît lorsque la température augmente, ce qui peut raisonnablement correspondre à la dissolution de cette phase dans la zircone à haute température. Cette interprétation est confirmée par le fait que le cercle II disparaît à haute température (lorsque la concentration en impuretés n'est pas trop élevée) ;

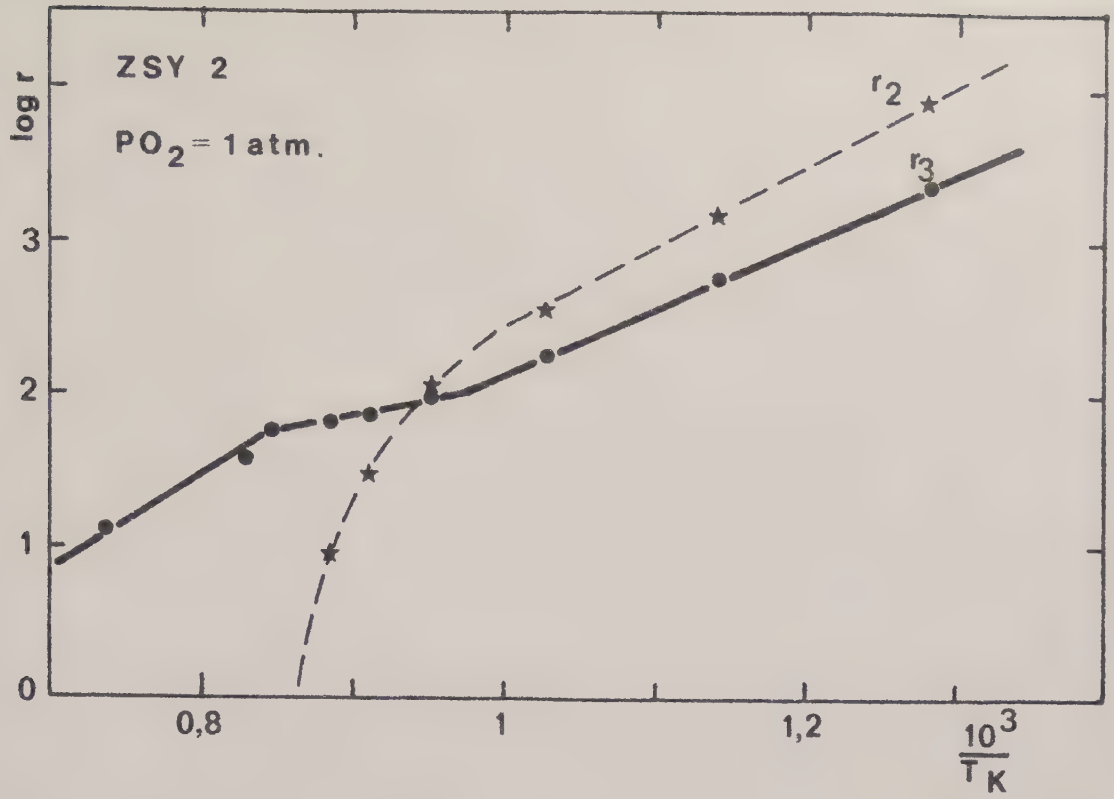
- l'évolution de la résistance de l'électrolyte en fonction de T (r_3 modèle BAUERLE) présente deux discontinuités, tandis que l'évolution de la résistance R_3 déduite de notre modèle est au contraire parfaitement linéaire et ceci dans un très large domaine de températures.

L'évolution de log R_2 en fonction de 1/T peut s'expliquer en se référant à un modèle microscopique qui rend compte du circuit électrique proposé et plus particulièrement de la branche R_2 C_2.

En effet R_2 peut s'écrire :

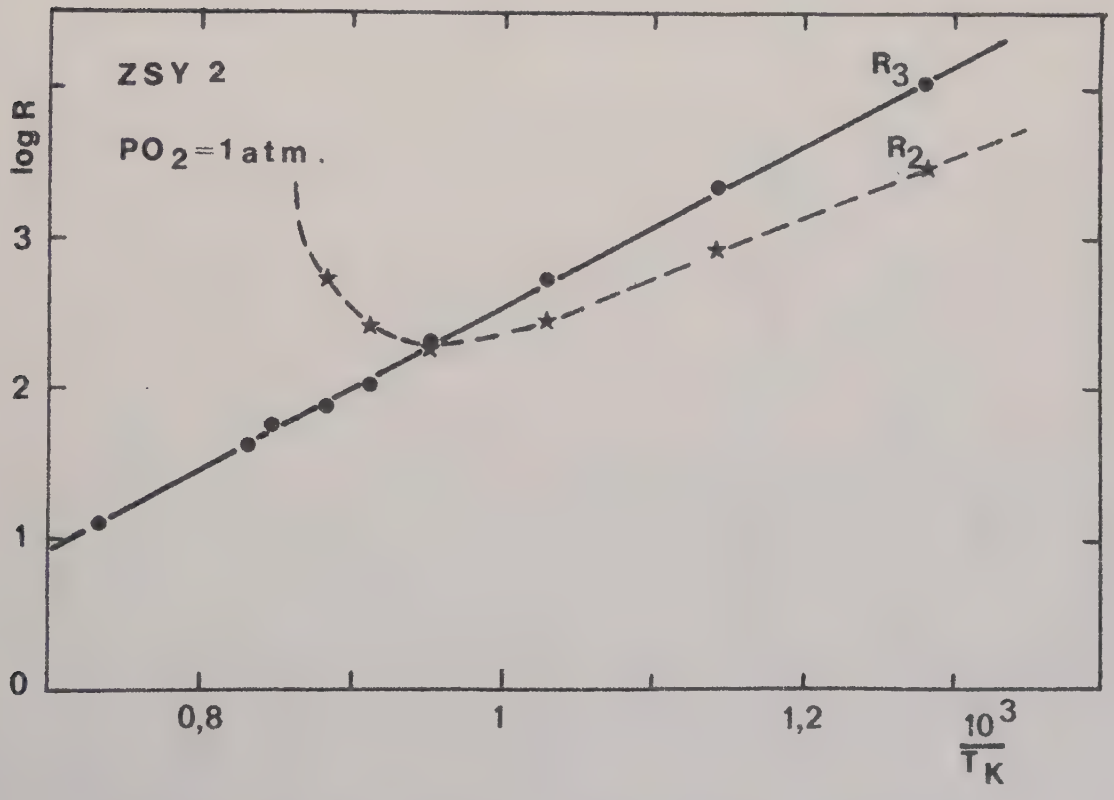
$$R_2 = \rho \frac{\ell}{S}$$

ρ étant la résistivité de l'électrolyte et S une surface égale à la surface des joints de grains effectivement bloqués par la présence de la deuxième phase. A température assez basse, la variation de R_2



Variation des paramètres r en fonction de la température dans la représentation de BAUERLE

fig. 35



Variation des paramètres R en fonction de la température dans notre représentation

fig. 36

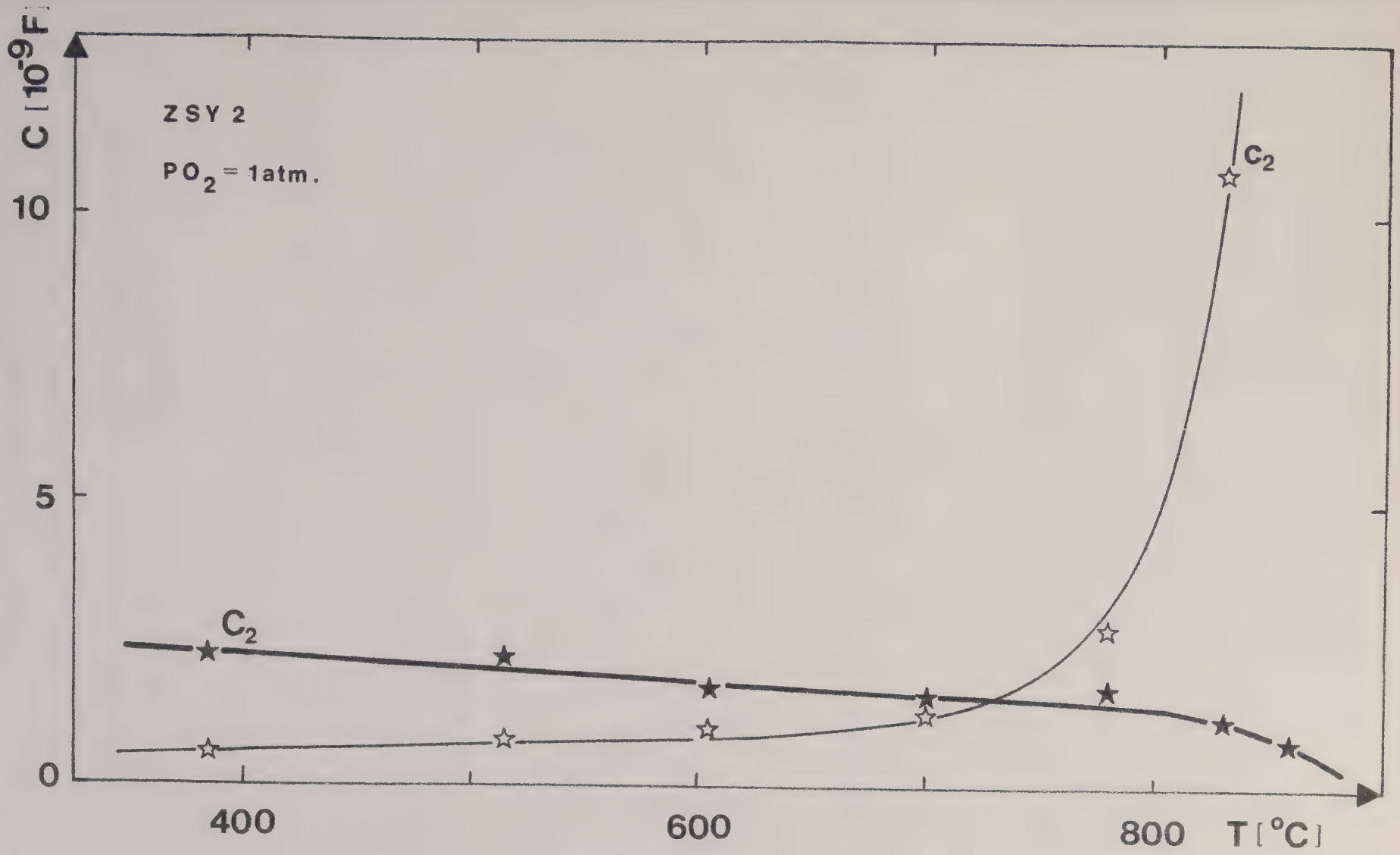


fig.37

Variation des capacités c et C du modèle de BAUERLE et du nôtre, en fonction de la température

résulte presque exclusivement de la variation de la résistivité ρ (les courbes log R_2 et log R_3 sont en effet approximativement parallèles). Au delà d'une certaine température, la deuxième phase se dissout dans la zircone, ce qui correspond à une augmentation du facteur $\frac{\ell}{S}$. Cette variation de $\frac{\ell}{S}$ deviendrait alors prépondérante dans l'expression de R_2.

4.2 - CONFIRMATION DE L'EXISTENCE D'UNE PHASE INTERMEDIAIRE PRECIPITEE AUX JOINTS DE GRAINS

Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent, les variations d'admittance décrites par le cercle II résultent de la présence d'une phase peu conductrice aux joints de grains. Cette phase a par ailleurs été observée par BAUERLE au microscope électronique et serait principalement constituée de silice et d'oxyde de calcium. (L'échantillon étudié par l'auteur était une zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium). Nous nous sommes proposés de confirmer ces résultats. Nous avons effectué une série de mesures sur deux échantillons de puretés différentes (ZSY 1 et ZSY 2), sur un échantillon dans lequel on avait ajouté 2 % d'oxyde de silicium (nous l'appellerons ZSY 4) et sur un monocristal purifié par fusion de zone (ZSY 3). Parmi les résultats obtenus trois points essentiels concernant cette phase intermédiaire sont à signaler :

- l'absence de cercle II dans le cas du monocristal ZSY 3 ;

- l'existence d'un cercle II correspondant à un effet capacitif très important dans le cas de l'échantillon dopé à l'oxyde de silicium ;

- la disparition des cercles II à haute température lorsque le taux d'impuretés dans les échantillons n'est pas trop élevé (échantillons ZSY 1 et ZSY 2).

Le premier et le second de ces résultats sont évidemment conformes à ce que l'on pouvait prévoir. Le troisième point montre que la phase présente aux joints de grains se dissout dans la zircone à haute température et résulte d'une précipitation lors du refroidissement. La température à laquelle le cercle II disparaît, c'est-à-dire à laquelle la dissolution de la seconde phase a lieu est d'autant plus élevée que le taux d'impuretés de l'échantillon est grand ;

- pour l'échantillon le plus pur (ZSY 1), cette température est de l'ordre de 750°C,

- pour l'échantillon ZSY 2, elle est de l'ordre de 900°C.

Avec l'échantillon fortement dopé en silice, le cercle II subsiste encore à haute température. A 1248°C, C_2 est égale à 1,6 µF ce qui est une valeur très importante comparée à celles que nous avons obtenues sur l'échantillon ZSY 2 (cf. figure 37). Il ne nous a pas été possible de faire une analyse chimique de la phase qui précipite lors du refroidissement. Néanmoins les résultats obtenus avec ZSY 4 confirment le rôle important joué par l'oxyde de silicium.

4.3 - *VIEILLISSEMENT DES ECHANTILLONS*

Les nouvelles données que représentent les résultats exposés dans les deux précédents paragraphes, montrent d'une part l'influence de la présence d'une phase peu conductrice aux joints de grains, et le fait que cette phase apparaît par précipitation. Il nous est apparu intéressant de revoir les interprétations qui avaient été proposées pour le vieillissement des électrolytes solides à base de zircone, à la lumière de ces nouvelles données. On entend par vieillissement la diminution de la conductivité de l'électrolyte en fonction du temps. Le vieillissement a été étudié par TAKAHASHI et SUZUKI (92), CARTER et ROTH (93 à 95), TIEN et SUBBARAO (96), SUBBARAO et SUTTER (97) et par BAUKAL (98). Les lois proposées sont de la forme :

$$\sigma = f(\sqrt{t}) \qquad (93 \text{ à } 95)$$

ou

$$\sigma = f(\exp - kt) \qquad (98)$$

Nous avons étudié le phénomène de vieillissement d'une part sur un échantillon dans lequel la dissolution de la phase intermédiaire et sa précipitation lors d'un refroidissement étaient bien mis en évidence (ZSY 2) et d'autre part sur un monocristal (ZSY 3) exempt de phase intermédiaire. Les résultats obtenus concernant l'évolution de la résistance des deux échantillons en fonction du temps à une température de 875°C sont représentés sur les figures 38 (fritté ZSY 2) et 39 (monocristal ZSY 3).

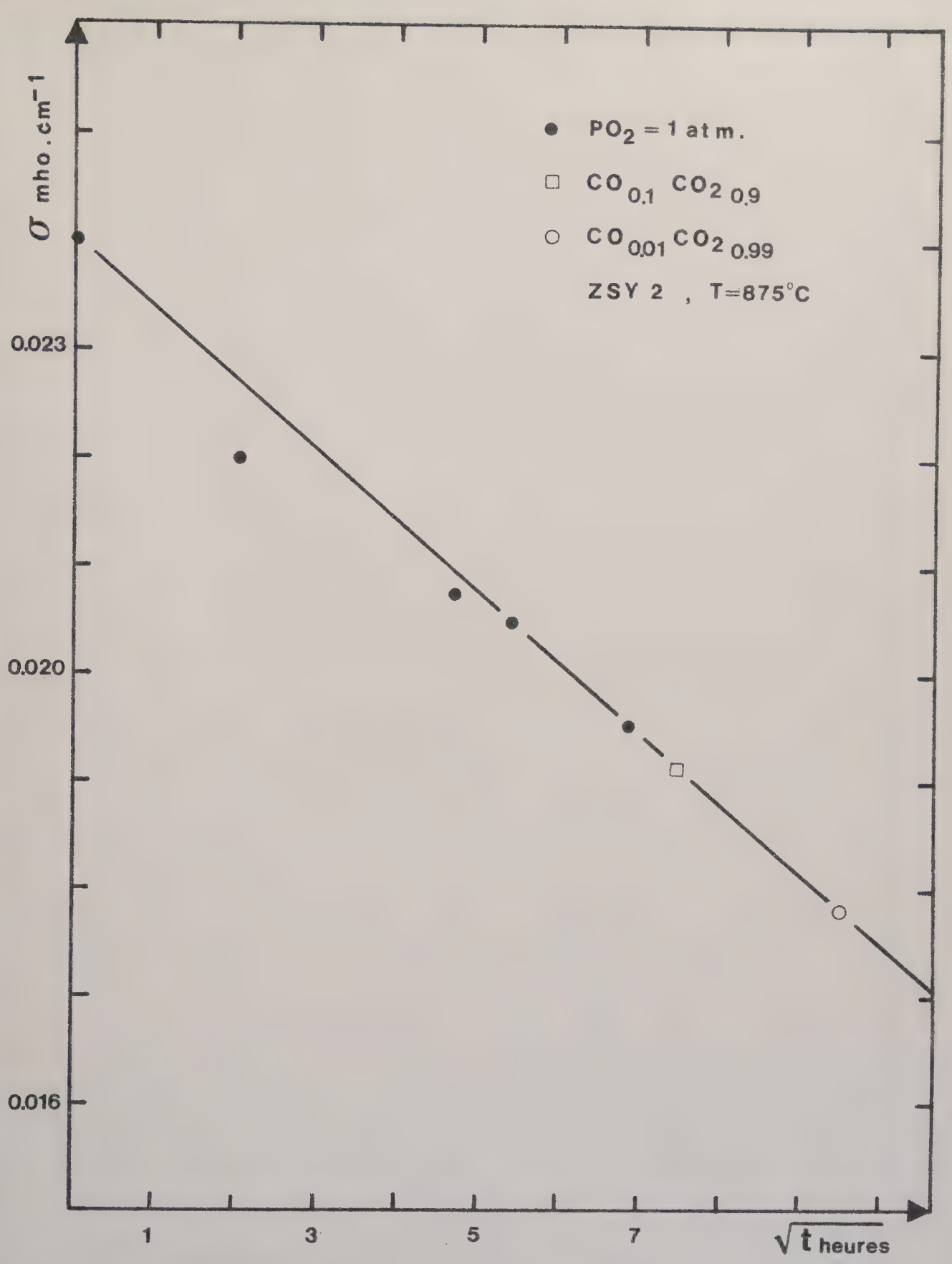
Les courbes obtenues montrent que :

- l'amplitude de l'évolution de la résistance dans le temps est beaucoup plus importante dans le cas du matériau fritté impur (ZSY 2) ($\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$ = 35 % après 100 heures) que pour le monocristal (ZSY 3) ($\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$ = 7 % après 100 heures également).

- l'évolution dans le temps de la conductivité pour l'échantillon fritté vérifie une loi en $\sqrt{t}$. Cette loi est vérifiée pour t < 100 heures. Nous avons pu constater par ailleurs que le vieillissement était indépendant de la nature du gaz environnant l'électrolyte (l'oxygène pur et des mélanges CO-CO_2 ont été utilisés).

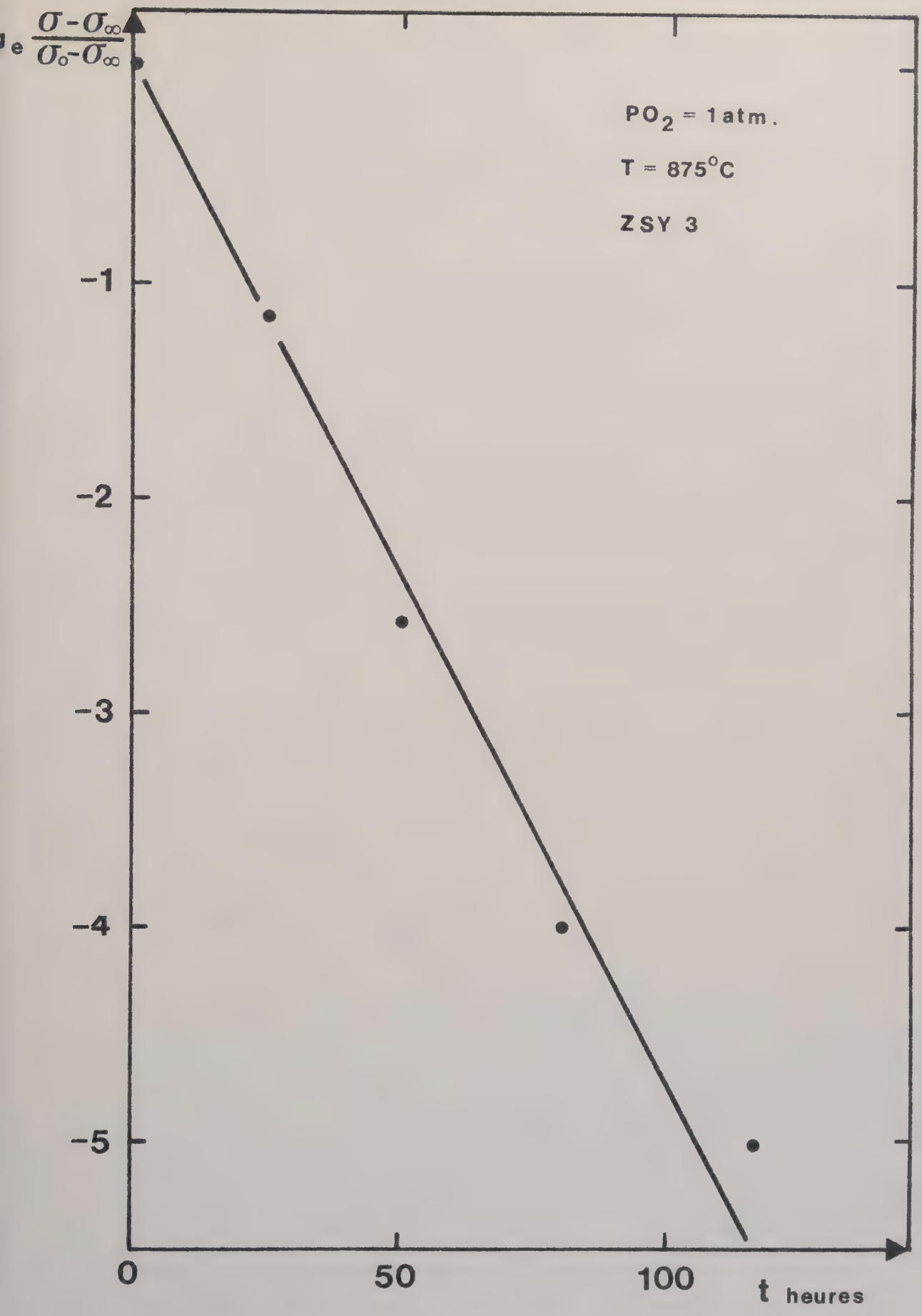
- l'évolution dans le temps de la conductivité du monocristal vérifie la loi

$$\sigma = \sigma_\infty + (\sigma_o - \sigma_\infty) \exp(- kt)$$



Loi de vieillissement en $\sqrt{t}$ pour un échantillon fritté impur Z S Y 2

fig. 38



Loi de vieillissement en exp (-kt) pour un échantillon monocristallin ZSY 3

fig. 39

La conductivité atteint pratiquement sa valeur stationnaire après approximativement une centaine d'heures.

Ces résultats mettent en évidence l'existence de deux mécanismes distincts suivant qu'une phase précipite ou non dans l'électrolyte.

La loi en $\sqrt{t}$ qui est souvent caractéristique d'un phénomène de diffusion est conforme à ce que l'on peut attendre de la précipitation aux joints de grains d'une phase dont les constituants doivent diffuser dans le réseau cristallin jusqu'à la limite des grains. Le phénomène observé dans le cas du monocristal est plus probablement du à l'apparition d'un ordre déjà envisagé à plusieurs reprises comme explication du phénomène de vieillissement (92, 95, 96, 99).

Ce phénomène se produit certainement aussi dans les matériaux frittés, mais est masqué par le vieillissement du à l'existence de la phase intermédiaire dont l'amplitude est beaucoup plus importante.

4.4 - *PROPRIETES DU CERCLE III*

Dans la gamme de fréquence où nous avons travaillé ($f < 500$ kHz), il ne nous a pas été possible de tracer l'arc de cercle III dans sa totalité. Seuls quelques points expérimentaux correspondant à une faible fraction de cet arc de cercle sont obtenus à des températures basses pour des fréquences comprises entre 100 et 500 kHz. La détermination des paramètres R et C que l'on peut associer à cet arc de cercle est très imprécise dans ces conditions. Par ailleurs les mesures sont elles-mêmes très imprécises et peu reproductibles par suite de la résistance élevée de l'électrolyte dans le domaine de température où le cercle III est observé. Nous avons représenté sur

la figure 40, deux exemples de courbes d'admittance où le cercle III est assez bien visible.

Dans ces conditions nous n'avons pas jugé opportun d'entreprendre l'étude du phénomène correspondant. Néanmoins nous avons pu évaluer dans les cas les plus favorables une capacité associée au cercle III de l'ordre du picofarad. Si l'on suppose que cet effet capacitif résulte des propriétés diélectriques de l'électrolyte, on déduit de la valeur de la capacité donnée précédemment, une constante diélectrique pour la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium voisine de 500.

Cette valeur est très supérieure aux valeurs de constante diélectrique habituellement mesurées, qui sont de l'ordre de 20 (100). Récemment SANESI, CREMANTE, PIZZINI,et WAGNER (101) ont effectué une étude détaillée de la constante diélectrique de différentes solutions solides à base de zircone, et donnent pour la composition correspondante à nos échantillons $\varepsilon = 18,6$. Cependant ces valeurs numériques concernent toutes des résultats de mesures effectuées à la température ordinaire. Si l'on se réfère aux travaux de WACHTMAN et CORWIN (102) et WACHTMAN (103) sur la solution solide ThO_2-CaO, qui a des propriétés voisines des électrolytes que nous avons étudiés, il apparaît évident que les constantes diélectriques de ces matériaux évoluent très fortement avec la température. En particulier les résultats cités précédemment, mettent en évidence un phénomène de relaxation diélectrique très marqué précisemment à des températures voisines de celles où nous avons observé le cercle III. Cette relaxation diélectrique serait due à l'orientation dans le champ électrique de dipôles résultant de l'association de lacunes d'oxygène et de cations du dopant introduit dans l'électrolyte solide.

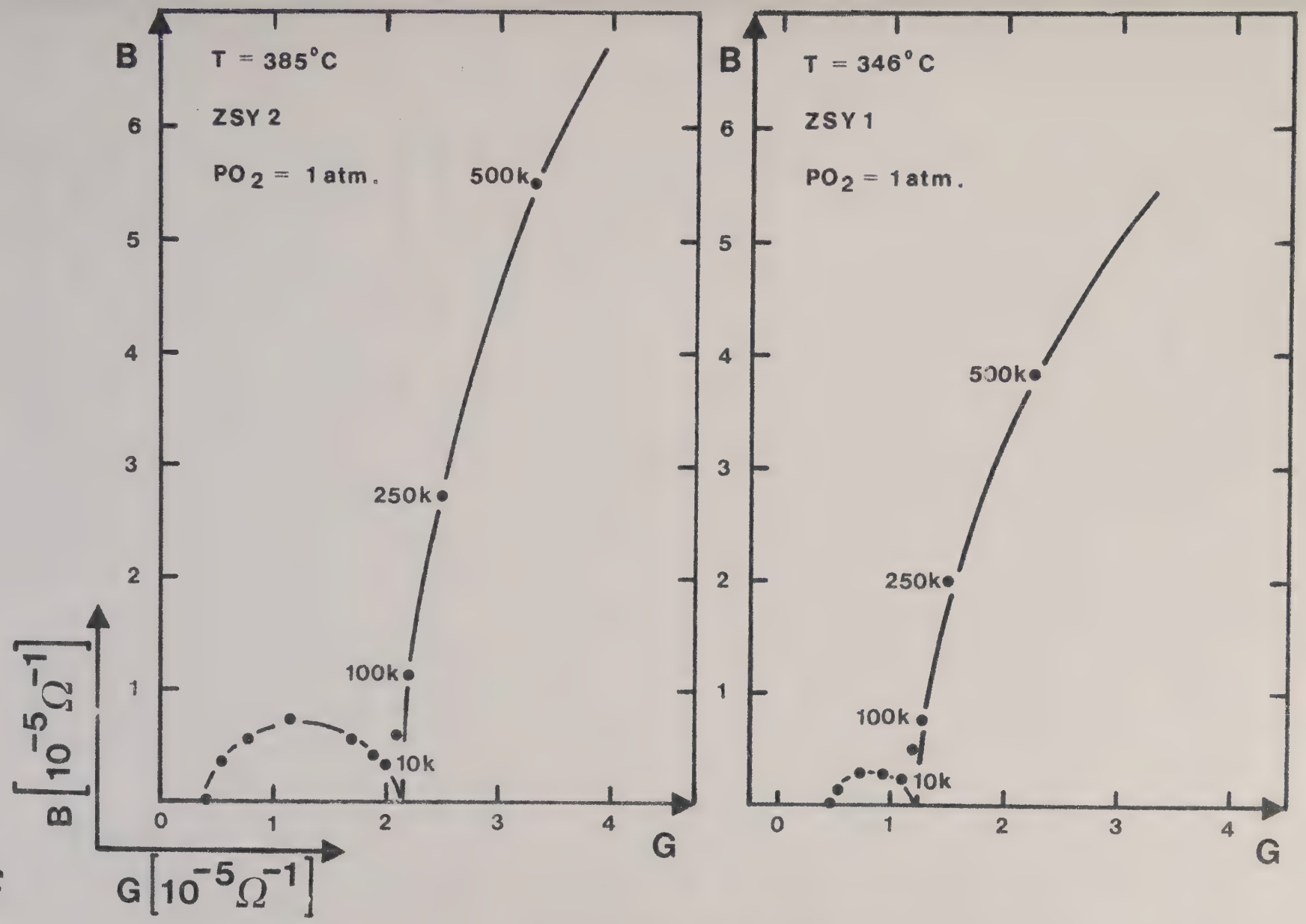


fig. 40

Mise en évidence du cercle III sur deux échantillons frittés à basse température
(les fréquences de mesure sont indiquées en KiloHertz)

Nos résultats pourraient correspondre à l'observation de ce même phénomène.

4.5 - APPLICATION : MESURE DE LA CONDUCTIVITE DES ELECTROLYTES SOLIDES

Les mesures de conductivités des électrolytes solides sont effectuées soit en courant continu soit en courant alternatif. Dans les meilleures conditions, le courant continu est employé dans des cellules à quatre électrodes. Les deux électrodes extérieures servent d'amenées de courant, et les deux électrodes intérieures qui ne sont pas polarisées par le passage du courant servent à la mesure du potentiel. Cette technique de mesure a l'avantage de s'affranchir des polarisations d'électrodes. Elle présente deux inconvénients majeurs. D'une part celui de nécessiter une cellule de mesure souvent plus compliquée à réaliser que celles utilisées en courant alternatif, et d'autre part elle apporte une imprécision plus grande sur la détermination du facteur géométrique. Pour ces raisons les mesures en courant alternatif sur des cellules à deux électrodes sont souvent préférées. Les expérimentateurs s'assurent alors qu'ils ne mesurent que la résistance de l'électrolyte en vérifiant que le déphasage de l'impédance mesurées est faible. Fréquemment cependant cette vérification n'est effectuée qu'à une température donnée. Si l'on se réfère aux résultats que nous avons présentés au chapitre II, il apparaît qu'une telle vérification est insuffisante. Nous avons montré en effet qu'un point à fréquence fixe, en particulier le point 10 kHz fréquemment utilisé pour les mesures, se déplaçait sur les arcs de cercle II et III lorsque la température variait (figure 16). Dans certaines conditions les points expérimentaux obtenus pour ces fréquences correspondent même à un déphasage maximal. On peut donc affirmer que dans ces conditions les mesures de résistivités faites à fréquence fixe sont entachées d'erreur. Dans le cas des échantillons que nous avons utilisés ceci concerne les mesures effectuées à basse température.

Les divergences fréquemment observées sur les mesures de résistivité à différentes fréquences dans ce domaine de températures, confirment notre analyse (104).

Nous avons indiqué sur la figure 41 les résultats que l'on peut déduire de nos mesures dans le cas d'un échantillon ZSY 2, soit en utilisant une fréquence fixe (10 kHz), soit en utilisant le mode de calcul décrit au paragraphe 4.1. Il apparaît nettement sur cette figure que les résultats obtenus à fréquence fixe diffèrent notablement à basse température de la valeur obtenue par la méthode de détermination de résistance proposée.

Nous avons profité du fait que nous disposions d'un monocristal et d'une méthode de mesure applicable dans une très large gamme de températurespour mesurer les variations de la résistance d'une solution solide $ZrO_{2\ (0,90)} - Y_2O_{3\ (0,10)}$. Les résultats correspondant, obtenus dans la gamme de température 350°C - 1300°C, sont représentés sur la figure 42. La courbe obtenue est en très bon accord avec les résultats publiés récemment par CASSELTON (105). Comme cet auteur nous observons l'existence de deux cassures à des températures voisines de 700°C et 1180°C. Les trois énergies d'activation que l'on peut déterminer sur cette courbe sont comparées aux valeurs obtenues par CASSELTON sur le tableau VIII.

TABLEAU VIII

Gamme de Températures	Energie d'Activation		
	CASSELTON (105)	Nos Résultats	
		$\log \frac{1}{R} = f(\frac{1}{T})$	$\log \frac{1}{R} T = f(\frac{1}{T})$
560°C à 840°C 327°C à 700°C	0,95 eV	1,11 eV	1,11 eV
840°C à 1080°C 700°C à 1150°C	0,71 eV	0,725 eV	0,943 eV
1080°C à 1400°C 1150°C à 1305°C	0,57 eV	∿ 0,50 eV	0,785 eV

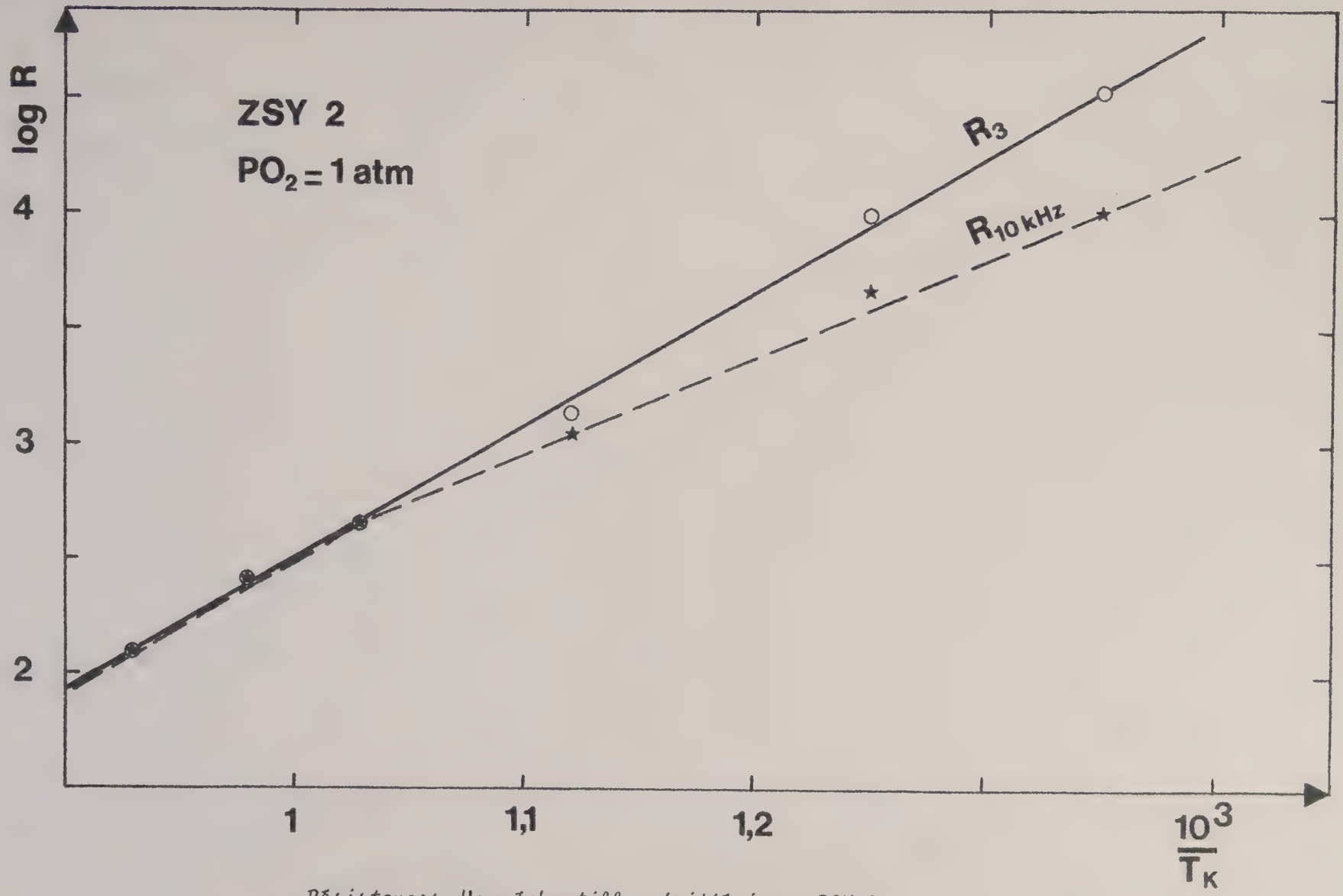


fig. 41

Résistances d'un échantillon fritté impur ZSY 2
- Résultat de la mesure à fréquence fixe : f = 10 KHz
- Résultat déduit du diagramme d'admittance complexe

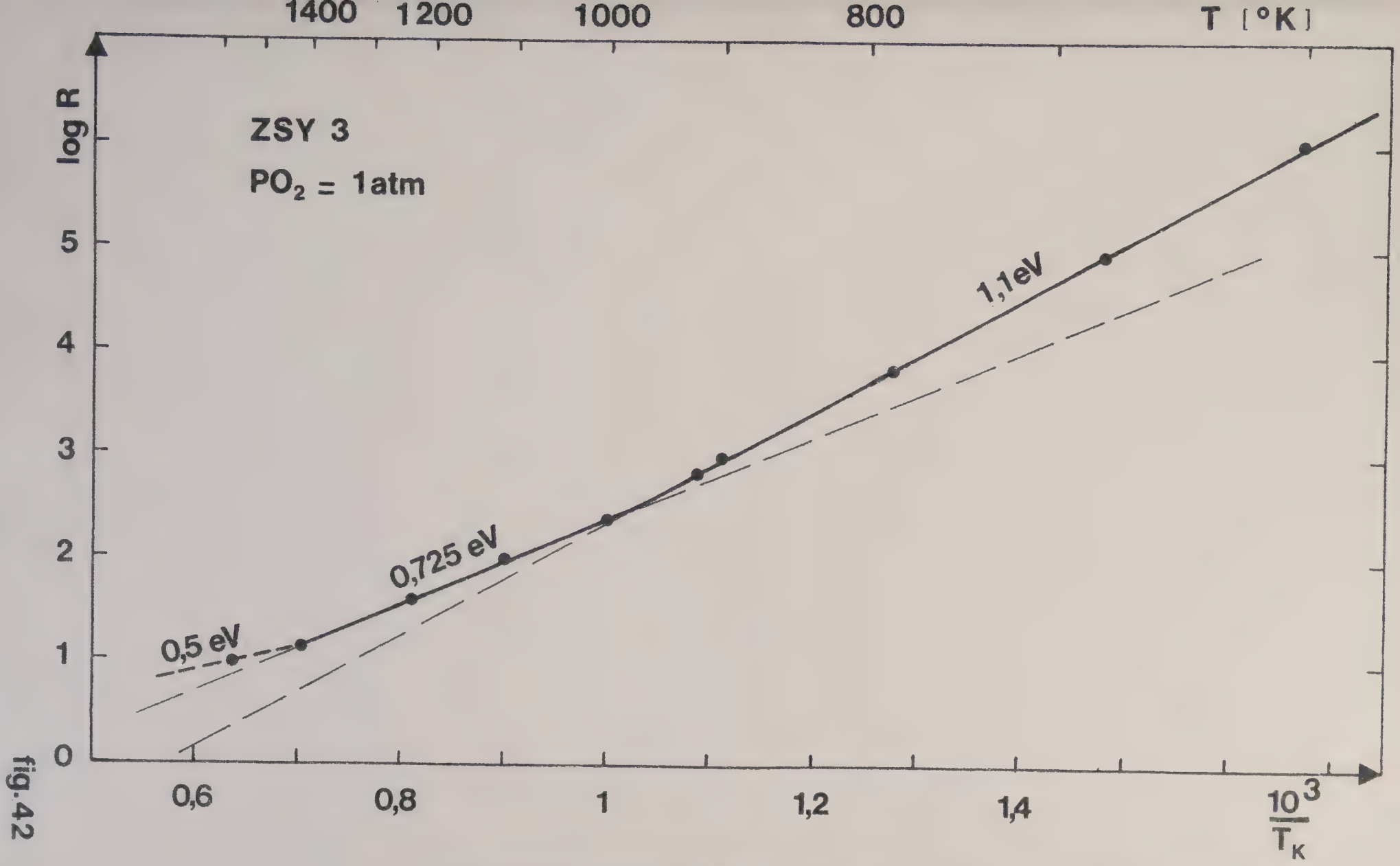


fig.42

Variation de la résistance du monocristal ZSY 3 en fonction de la température

*

Les deux interprétations possibles proposées par BAUERLE et HRIZO font intervenir soit le piégeage des lacunes d'oxygène par l'yttrium, soit une variation de conductivité aux joints de grains.

Nous avons remarqué que la cassure au voisinage de 700°C n'était pas observable sur l'échantillon impur ZSY 2. Une légère rupture de pente est observée à une température voisine sur l'échantillon de pureté moyenne ZSY 1.

La représentation en $\log \frac{1}{R}.T = f\left(\frac{1}{T}\right)$, plus conforme au modèle théorique de déplacement des ions dans le réseau cristallin, laisse subsister les cassures observées précédemment (figure 43). Les énergies d'activation calculées pour cette représentation sont indiquées sur le tableau VIII.

Dans cette même représentation BAUERLE et HRIZO (106) obtiennent également pour un échantillon fritté $ZrO_{2(0,90)}$ $Y_2O_{3(0,10)}$, une courbe de conductivité présentant l'allure de la courbe 44. Ils interprètent cette courbe comme résultant de la somme de deux fonctions exponentielles :

$$\frac{\rho}{T} = A \exp \frac{E'}{RT} + B \exp \frac{E''}{RT}$$

avec $E' = 0,682$ eV et $E'' = 1,168$ eV.

La courbe peut être dans ces conditions décomposée en trois domaines : deux domaines correspondant aux hautes et basses températures où une exponentielle est négligeable devant l'autre, et un domaine intermédiaire de raccordement. La partie linéaire que nous avons mis en évidence dans le domaine intermédiaire, ne constitue donc qu'une approximation de la courbe de raccordement proposée par BAUERLE et HRIZO. Il ne serait donc pas opportun dans ces conditions de chercher une explication pour l'énergie d'activation déterminée dans ce domaine. Nos résultats militent en faveur de la première interprétation, également proposée par CASSELTON (105) puisqu'ils ont été obtenus sur un échantillon monocristallin exempt de joints de grains.

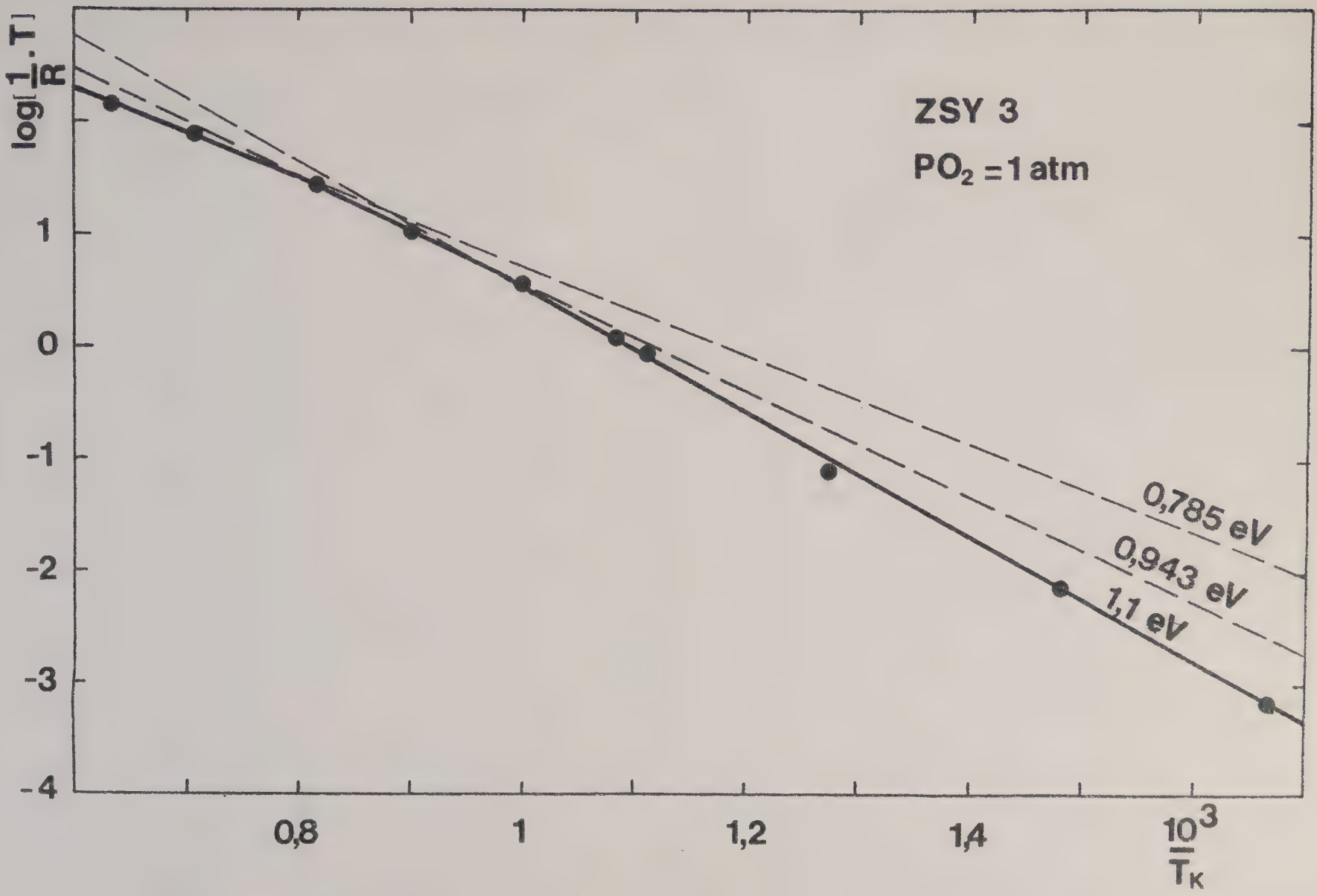


fig. 43

Variation de la valeur $(\frac{1}{R} . T)$ pour le monocristal ZSY 3 en fonction de la température

Remarquons que les énergies d'activation obtenues sur les échantillons frittés impurs pour lesquels les cassures n'ont pas toujours été observées, sont voisines de celles obtenues avec un monocristal dans le domaine des basses températures. Si l'on se réfère à l'interprétation précédente, elles sont donc voisines de celles obtenues dans le domaine où il y a piégeage d'oxygène. On peut donc en déduire que dans les matériaux impurs, les impuretés constituent également des pièges pour les lacunes d'oxygène qui s'ajoutent aux yttrium.

Nos résultats sont alors à rapprocher des nombreux résultats expérimentaux publiés, concernant en particulier les halogénures alcalins où il est bien mis en évidence que le domaine de piégeage des porteurs ioniques (domaine d'association) s'étend d'autant plus vers les hautes températures que le taux d'impuretés est élevé.

Ce point est confirmé par le fait que la cassure observée sur l'échantillon moyennement pur (ZSY 1) se situe à une température plus élevée (830°C) que dans le cas du monocristal (ZSY 3) (700°C). Dans le cas du cristal le plus impur (ZSY 2), la cassure se situerait, dans le cadre de cette interprétation, au delà du domaine de température effectivement exploré.

Si cette interprétation est correcte, elle mettrait en évidence le rôle important joué par les impuretés, et ceci bien que le taux d'yttrium soit élevé par rapport au taux des impuretés présentes. Il est donc souhaitable, comme BAUERLE l'avait suggéré, de n'effectuer les études théoriques de conductivité que sur des matériaux très purs.

ANNEXE

CIRCUIT EQUIVALENT DE LA CELLULE

Compte tenu des résultats présentés dans les chapitres précédents il est maintenant possible de proposer un circuit électrique équivalent global qui tient compte de tous les paramètres mis en évidence.

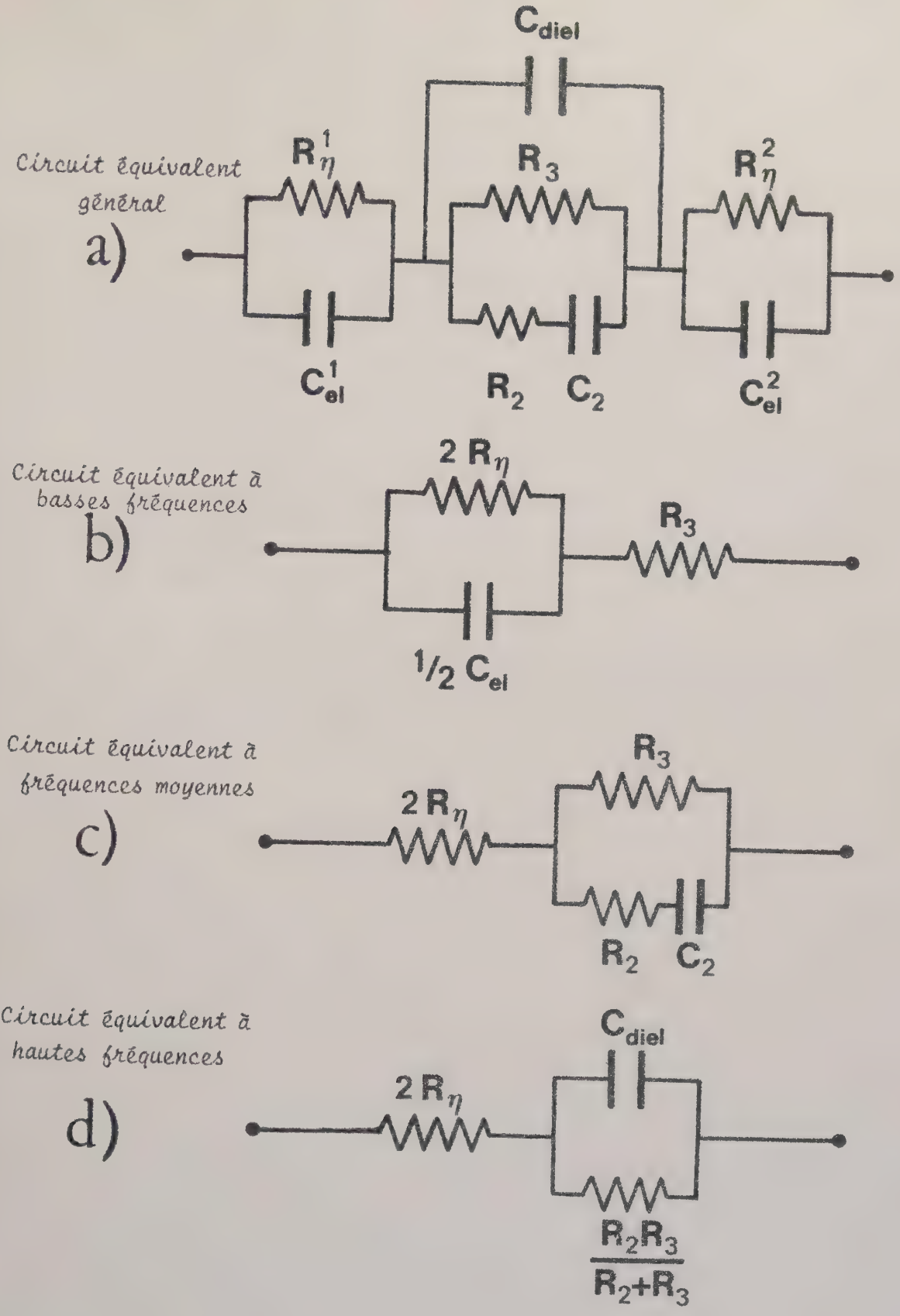
Nous avons constaté que le rayon de l'arc de cercle III est toujours beaucoup plus grand que les rayons des cercles I et II. On peut en première approximation supposer que ce cercle a un rayon pratiquement infini. Cela signifie que la résistance très faible que l'on en déduit peut être négligée. Cette résistance, qu'il ne nous est pas possible de mesurer avec précision, pourrait d'ailleurs correspondre à la résistance des amenées de courant et à la résistance de sortie de l'appareil de mesure.

Nous avons supposé les deux électrodes strictement identiques ; de ce fait les résistances R_η^1 et R_η^2 sont égales ainsi que les capacités C_{el}^1 et C_{el}^2.

Dans ces conditions le circuit équivalent qui permet de faire la synthèse des résultats présentés est représenté sur la figure 44a.

L'ordre de grandeur des différentes capacités est le suivant :

- C_{el} est de l'ordre de quelques microfarad.
- C_2 est de l'ordre du nanofarad.
- C_{diel} est de l'ordre du picofarad.



Circuits équivalents de notre cellule à différentes fréquences

fig. 44

A basses fréquences et à température élevée les branches du circuit équivalent contenant les capacités C_2 et C_{diel} peuvent être considérées comme ouvertes, et le circuit électrique équivalent peut être simplifié comme il est indiqué sur la figure 44b.

Aux fréquences moyennes la capacité C_{el} peut être considérée comme courtcircuitée, et la capacité C_{diel} peut encore être regardée comme un circuit ouvert. Le circuit simplifié correspond alors au schéma 44c.

Aux fréquences élevées les capacités C_{el} et C_2 ont une impédance très faible, et le circuit équivalent correspondant est représenté sur la figure 44d.

CONCLUSION

Nous avons pu au cours de cette étude confirmer le grand intérêt de la méthode de mesure proposée initialement par BAUERLE.

Cette méthode permet :

- d'étudier les réactions d'électrodes en s'affranchissant du comportement de l'électrolyte. Ce point est particulièrement important en ce qui concerne l'étude des électrodes de grande surface pour lesquelles il est très difficile de trouver une électrode de référence impolarisable, et pour lesquelles l'impédance de l'électrolyte masque souvent le comportement électrochimique de l'électrode.

- de mesurer en courant alternatif les résistivités des électrolytes solides en s'affranchissant de la polarisation des électrodes. Ce résultat est plus particulièrement intéressant lorsque les mesures de la conductivité sont effectuées en fonction de la pression d'oxygène ; en effet, lorsque cette dernière est très faible, les polarisations d'électrodes deviennent très importantes.

- d'étudier les propriétés diélectriques de l'électrolyte dans une gamme de températures où la conductivité n'est pas négligeable, et en s'affranchissant des polarisations d'électrodes. Il est toutefois nécessaire d'utiliser un appareil de mesure dont la gamme de fréquences soit plus étendue que celui dont nous avons disposé dans cette étude.

Afin d'illustrer les qualités de cette méthode de mesure nous avons pu, au cours de ce travail dégager quelques résultats concernant les mécanismes réactionnels aux électrodes. Nous avons montré en

particulier que la surtension de l'électrode : O_2, Ag/Zircone était négligeable pour des pressions d'oxygène élevées, et que les oxydes de platine jouent un rôle important dans le cas d'une électrode O_2, Pt/Zircone lorsque les courants de polarisation sont faibles.

Nous avons pu également confirmer l'importance du rôle joué, dans la conductivité des électrolytes, par la précipitation d'impuretés aux joints de grains dans les matériaux frittés, et montrer que le vieillissement des électrolytes solides résultait de deux mécanismes distincts : d'une part l'existence de cette précipitation d'impuretés aux joints de grains, d'autre part le phénomène déjà signalé d'apparition d'une surstructure dans le cristal proprement dit.

Les résultats de mesure de conductivité ont montré par ailleurs que le comportement électrique des échantillons d'électrolytes solides préparés à partir de matières premières insuffisamment purifiées n'était pas ohmique dans une gamme de fréquences comprise entre quelques dizaines de KHz et quelques centaines de KHz. Cette conclusion permet d'affirmer que l'étude en régime transitoire (à l'échelle de quelques dizaines ou centaines de microsecondes (31)) des électrodes à oxygène réalisées sur ces matériaux était certainement entachée d'erreur. Les monocristaux de zircone stabilisée présentent par contre un comportement électrique parfaitement ohmique dans une très large gamme de fréquences. Cette constation autorise désormais l'utilisation de techniques impulsionelles classiques en électrochimie, pour l'étude des réactions d'électrode sur ces électrolytes.

La méthode que nous proposons offre également un très grand intérêt par ses applications pratiques aux électrodes de puissance (piles à combustible - pompes électrochimiques - régénérateurs d'atmosphère). Elle permet en effet de déterminer :

- les conditions expérimentales optimales de leur fonctionnement.

- les résistances des électrolytes utilisés, (donc les valeurs exactes de la chute ohmique).

- l'évolution des électrodes et de l'électrolyte au cours du temps.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - W. NERNST, Z. Elekrochem, 6, 41 (1899)

(2) - W. NERNST, W. WILD, Z. Elektrochem, 7, 373 (1900)

(3) - W.E. DANFORTH, J. Franklin Institute, 266 (6), 483-92 (1958)

(4) - R.W. VEST, U.S. Dep. Comm. A.D. 41-82-79 (1963)

(5) - R.W. VEST, N.M. TALLAN, W.C. TRIPP, J. Am. Céram. Soc. 47 (12) 635-40 (1964)

(6) - P.W.H. JACOBS, J.N. MAYCOCK, J. Chem. Phys. 39 (3) 757-62 (1963)

(7) - A.L. ALLNATT, P.W.H. JACOBS, J.N. MAYCOCK, J. Chem. Phys. 43, 2526 (1965)

(8) - J.R. MAC DONALD, T. FARAD Soc., 66, 943 (1970)

(9) - R.J. FRIAUF, J. Chem. Phys., 22, 1329 (1954)

(10) - D.O. RALEIGH, Phys. Status Solidi A 4 (1) 215-33 (1971)

(11) - A. ZUPNIK, M.V. PERFIL'EV, S.V. KARPACHEV, Elektrokhimiya 7 (8) 1188-91 (1971)

(12) - H. PETERS, K.H. RADEKE, Monatsber. Deut. Akak. Wiss. Berlin 10 819 (1968)

(13) - S.V. KARPACHEV, L.M. SOLOV'EVA, V.N. CHEBOTIN, Tr. Inst. Elektrokhim. Akad. Nauk. SSSR Ural Filial, 13, 71-9 (1969)

(14) - R. HARTUNG, H.H. MÖBIUS, Z. Chem. 7 (8), 325 (1967)

(15) - A.S. NOVICK, P.H. SUTTER, J. Appl. Phys., 34 (4) 734 (1963)

(16) - R.W. DREYFUS, Phys. Rev. 121, 1675 (1961)

(17) - Y. HAVEN, J. Chem. Phys. 21, 71, (1963)

(18) - A.D. FRANKLIN, S. MARZULLO, J.B. WACHTMAN, J. Res. NBS, Phys. and Chem. AA 71, 355 (1967)

(19) - K.S. COLE, R.H. COLE, J. Chem. Phys., 9, 341, (1941)

(20) - K.S. COLE, R.H. COLE, J. Chem. Phys. 10, 98-105 (1942)

(21) - J. EPELBOIN, Proc. 6th CITCE Meeting, Poitiers (1954) Butteworth London p. 94 (1955)

(22) - M.L. BOYER, I. EPELBOIN, M. KEDAM, Electrochimica Acta 11, 221-235 (1966)

(23) - R. DE LEVIE, Electrochimica Acta 10, 395 (1965)

(24) - J. EULER, K. DEHMELT, Z. Electrochem. 61, 1200-1209 (1957)

(25) - R. DE LEVIE, L. POSPISIL, J. Electroanal Chem., 22, 277 (1969)

(26) - L. Yu. EGOROV, I.M. NOVOSEL'SKII, Elektrokhimiya 5 (3) 274-83 (1969)

(27) - J.H. SLUYTERS, Recueil Trav. Chim. 79, 1092-1100 (1960)

(28) - H. GERISCHER, Z. Elektrochem., 55 98, (1951)

(29) - J.E. BAUERLE, J. Phys. Solids, 30, 2657-70 (1969)

(30) - M.V. PERFIL'EV, Elektrokhimiya, 7, (6) 792-796 (1971)

(31) - M. KLEITZ, Thèse Grenoble (1968)

(32) - T. TAKAHASHI, H. IWAHARA, Y. SUZUKI, Troisièmes journées internationales des piles à combustibles, Bruxelles, 16-20 juin 1969 Presses académiques européennes, Bruxelles (1969) pp. 113-119

(33) - S.V. KARPACHEV, A.E. ZUPNIK, A.T. PERFIL'EV, Elektrokhimiya 6 577-80 (1970)

(34) - S.V. KARPACHEV, Yu. M. OVCHINNIKOV, Elektrokhimiya 5, 200 (1969)

(35) - S.V. KARPACHEV, A.T. FILJAEV, S.F. PAL'GUEV, Electrochimica Acta, 9, 1681 (1964)

(36) - S.V. KARPACHEV, A.T. FILJAEV, Electrokhimiya, 2, 617 (1966)

(37) - A.T. FILJAEV, S.V. KARPACHEV, S.F. PAL'GUEV, Doklady Akad. Nank. SSSR, 149, 909-10 (1963)

(38) - P. FABRY, Thèse 3ème cycle, GRENOBLE (1970)

(39) - C. DEPORTES, B. LORANG, G. VITTER, Rev. Hautes Temp. et Réfract. t.2, 159-161 (1965)

(40) - G. GIROUD, Thèse 3ème cycle, GRENOBLE (à paraître)

(41) - M. KLEITZ, C. DEPORTES, P. FABRY, Revue générale de Thermique 97, p. 19 (1970)

(42) - J. BESSON, M. BONNAT, C. DEPORTES, M. KLEITZ, Premier certificat d'addition n° 70.38.365, 23 Octobre 1970

(43) - G.R. HYDE, J. Amer. Ceram. Soc. 54 (11) 535-8 (1971)

(44) - H. MOREIRA, R. DE LEVIE, J. Of Electroanal, Chem 29 (2) 353-74 (1971)

(45) - S.F. KARPACHEV, M.V. PERFIL'EV, Elektrokhimiya 7 (4) 545-548 (1971)

(46) - A.E. ZUPNIK, M.V. PERFIL'EV, S.V. KARPACHEV, Elektrokhimiya 7 (8) 1188-91 (1971)

(47) - A.L. L'VOV, E.P. LOMOVA, E.N. GUSHCHINA, Elektrokhimiya 5 (9) 1027-30 (1969)

(48) - H. TANNENBERGER, H. SIEGERT, Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep. 11 197 (1967)

(49) - H. TANNENBERGER, H. SIEGERT, Adv. Chem. Ser. Fuel Cells Systems II , 90, 281-300 (1969)

(50) - H. H. MÖBIUS, B. ROHLAND Zeitschrift für Chemie 6, 158-9 (1966)

(51) - B. ROHLAND, H.H. MÖBIUS, Abh. Sachs Akad. Wiss Leipzig Math. Naturwiss Kl, 49 (5) 343-54 (1968)

(52) - Y.L. SANDLER, J. Electrochem. Soc. 1378-81 (1971)

(53) - W. EICHENAUER, G. MULLER, Z. Metallk. 53, 321 (1962)

(54) - J. WEISSBART, R. RUKA, Rev. Sci. Inst. 32 593-4 (1961)

(55) - C.A. KRIER, R.H. JAFFEE, J. Less. Comm. Metals 5, 411 (1963)

(56) - J.H. NORMAN, M.G. STALEY, W.E. BELL J. Phys. Chem. 71 3686 (1967)

(57) - G.C. FRYBURG Trans. Met. Soc. AIME 233 1986 (1965)

(58) - G.C. FRYBURG, H.M. PETRUS, J. ELectrochem. Soc. 108 496-503 (1961)

(59) - BUSCH, Z. Naturforschung 5B 130 (1950)

(60) - C.B. ALCOCK, G.W. ALCOCK, G.W. HOOPER, Proc. Roy. Soc. London A 254 551-61 (1960)

(61) - V.V. ANDREEVA, N.A. SHISHAKOV, J. Appl. Chem. (London) 11 398-9 (1961)

(62) - E.E. GALLONI, R.H. BUSCH, J. Chem. Phys. 20 198 (1952)

(63) - I. LAUDER, J. Chem. Thermodyn. 3 (3) 407-8 (1971

(64) - R.E. CARTER, F.D. RICHARDSON Research 7 (1) 53 (1954)

(65) - M.V. PERFIL'EV, S.F. PAL'GUEV, Electrochemistry of Molten and Solid Electrolytes [illegible] AN BARABOSHKIN Ed. Consultants Bureau p. 105 (1966)

(66) - M.V. PERFIL'EV, S.F. PAL'GUEV, Electrochemistry of Molten and Solid Electrolytes 4, 147-52 (1967)

(67) - M.V. PERFIL'EV, S.F. PAL'GUEV Tr. Inst. Elektrokhim. Akad Nauk SSSR Ural Filial 15 141-3 (1970)

(68) - O. MÜLLER, R. ROY, J. Less Common Metals 16 129 (1968)

(69) - G.M. TIBENSKY, H.J. WINTLE, J. Phys. Chem. Solids 33(1) 191-203 (1972)

(70) - K. ILIEWER, J. Phys. Chem. Solids 27 705 (1966)

(71) - K. LEHOVEC, J. Chem. Phys. 21 1123 (1953)

(72) - S.P. MITOFF, R.H. CHARLES, J. Appl. Phys. 43(3) 927 (1972)

(73) - R.H. BROOK, W.L. PELZMANN, F.A. KROEGER, J. Electrochem. Soc. 118(2) 185-92 (1971)

(74) - F.J. NORTON, J. Appl. Phys. 29 1122 (1958)

(75) - M. HARTMANOVA, Phys. Status Solidi 7(2) 303-24 (1971)

(76) - L.R. VELHO, R.W. BARTLETT, Met. Trans. 3(1) 65-72 (1972)

(77) - T.H. ETSELL, S.N. FLENGASS, J. Electrochem. Soc 118(12) 1890-900 (1971)

(78) - S.V. KARPACHEV, A.T. FILAJEV, Elektrokhimiya 2(11) 1330-2 (1966)

(79) - S.V. KARPACHEV, A.T. FILAJEV, Z. Phys. Chem. Leipzig 238-284 (1968)

(80) - M.V. PERFIL'EV, S.P. PAL'GUEV, Electrochemistry of Molten and Solids Electrolytes - Consultants Bureau N.Y. Vol. 5, 149 (1967)

(81) - G. JAFFEE, Ann. Phys. 16 217 (1933)

(82) - G. JAFFEE Ann. Phys. 16 249 (1933)

(83) - D.F. GIBBS, B.W. JONES, J. Phys. C2 1392 (1969)

(84) - J.M. WIMMER, N.M. TALLAN, J. Appl. Phys. 37 3728 (1966)

(85) - D. MILIOTIS, D.N. YOON, J. Phys. Chem. Solids 30 1241 (1969)

(86) - N.M. HULL, A.A. PILLA, J. Electrochem. Soc. 118(1) 72-8 (1971)

(87) - R.D. ARMSTRONG, T. DICKINSON, W.P. RACE, R. WHITFIELD, J. Electroanal, Chem. an interfacial Electrochem. 27(1) 159-60 (1970)

(88) - M.V. PERFIL'EV, S.F. PAL'GUEV, Electrochem. of Molten and Solid ELectrolytes, 4 153-9 (1967)

(89) - M.V. PERFIL'EV. S.F. PAL'GUEV, S.K. KARPACHEV, Elecktrokhimiya 1(1) 90-3 (1965)

(90) - A.T. FILYAEV, S.V. KARPACHEV, I.D. REMEZ, Electrokhimiya 6(2) 283-5 (1970)

(91) - D.O. RALEIGH, H.R. CROWE, Solid State Communication 8 855-9 (1970)

(92) - T. TAKAHASHI, Y. SUZUKI, 2èmes Journées Inter. des Piles à combustible. Bruxelles 378 (1967)

(93) - R.E. CARTER, W.L. ROTH, Général Electric. Research. Schenectady New York (1967)

(94) - R.E. CARTER, W.L. ROTH, General Electric Research Laboratory M. November (1963)

(95) - R.E. CARTER, W.L. ROTH, Electromotrice Force Measurements in high Température Systems C.B. Alcock Ed. 125-144 (1968)

(96) - J.Y. TIEN, E.C. SUBBARAO J. Chem. Phys. 39, 1041 (1963)

(97) - E.C. SUBBARAO, P.H. SUTTER, J. PhysChem. Solids 25, 148, (1963)

(98) - W. BAUKAL, Electrochimica Acta 14(11) 1071 (1969)

(99) - M. DUCLOT, J. VICAT, C. DEPORTES, J. Solid. State. Chem. 2 236-249 (1970)

(100) - P.J. HARROP, J.N. WANKLIN, Brit. J. Appl. Phys. 18 739-42 (1967)

(101) - M. SANESI, G. CREMANTE, S. PIZZINI, V. WAGNER Z. Naturforsch A 26(1) 159 (1971)

(102) - J.B. WACHTMAN Jr., W.C. CORWIN J. Res. Nat. Bur. Stand. 69 A 457 (1965)

(103) - J.B. WACHTMAN Jr. Phys. Rev. 131(2) 517-27 (1963)

(104) - C.E. Mac GINLEY, P. HANCOCK J. Mater. Sci 6 (3) 260-1 (1971)

(105) - R.E.W. CASSELTON Phys. Stat. Sol. 2 571 (1970)

(106) - J.E. BAUERLE, J. HRIZO, J. Phys. Chem. Solids 30 565-70 (1969).

VU

Grenoble, le 1. 6. 72

le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale